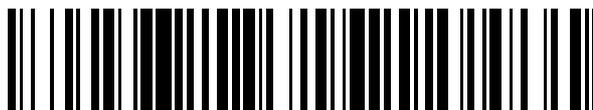


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 226**

51 Int. Cl.:
G21C 3/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07802938 .6**

96 Fecha de presentación: **28.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2082401**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **ELEMENTO COMBUSTIBLE EN FORMA DE BOLA Y PRODUCCIÓN DEL MISMO PARA REACTORES NUCLEARES DE LECHO DE BOLAS DE ALTA TEMPERATURA REFRIGERADOS POR GAS (HTR).**

30 Prioridad:
29.08.2006 DE 102006040309

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.12.2011

73 Titular/es:
**ALD VACUUM TECHNOLOGIES GMBH
WILHELM-ROHN-STRASSE 35
63450 HANAU, DE**

72 Inventor/es:
**HROVAT, Milan;
GROSSE, Karl-Heinz y
SCHULTEN, Rainer**

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 370 226 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Elemento combustible en forma de bola y producción del mismo para reactores nucleares de lecho de bolas de alta temperatura refrigerados por gas (HTR).

5 El elemento combustible de los reactores de lecho de bolas de alta temperatura es una bola de grafito de 60 mm de diámetro producida mediante prensado a partir de grafito especial A 3 y consiste en un núcleo de 50 mm de diámetro, que contiene combustible, y rodeado por una envoltura de 5 mm de espesor libre de combustible. El núcleo de la bola del elemento combustible está unido sin transición a la envoltura y forma con ésta una unidad. El combustible esta repartido homogéneamente en forma de partículas revestidas (coated particles) en el núcleo de la bola.

10 Las partículas revestidas son bolitas de aproximadamente 0,5 mm de tamaño (núcleos de combustible), preferentemente de óxido de uranio, y están revestidas varias veces con pirocarbono y carburo de silicio para retener los productos de fisión que se forman durante el funcionamiento del reactor.

15 Los núcleos de combustible esféricos se producen preferentemente según el método de precipitación de gel. En este método, se convierte en gotas una solución de nitrato de uranio con aditivos de alcohol polivinílico y alcohol tetrahidrofurfurílico mediante una vibración de las toberas y se solidifica esta solución con NH_3 y NH_4OH para producir núcleos esféricos de combustible de diuranato de amonio (ADU). Después de lavar, secar, reducir y sinterizar, se obtienen núcleos de combustible de UO_2 de alta densidad con el diámetro deseado.

20 En general, el revestimiento de los núcleos de combustible con pirocarbono y carburo de silicio se lleva a cabo en instalaciones de lecho fluidizado. Estas instalaciones constan de un tubo vertical de grafito de fondo cónico, que se calienta desde el exterior con una calefacción de resistores de grafito. En el vértice del cono desembocan varias toberas, a través de las cuales se introducen el gas portador argón o hidrógeno necesario para la fluidización y los gases de revestimiento. Las capas de pirocarbono precipitan desde la fase gaseosa a temperaturas entre 1.000°C y 1.400°C mediante una pirólisis de etino o de una mezcla de etino y propino. En el revestimiento con carburo de silicio se utiliza como gas de revestimiento preferentemente metiltriclorosilano. La temperatura de precipitación es algo mayor, 1.500°C . Dependiendo de las condiciones de revestimiento, se obtienen capas de distinta densidad y estructura con diferentes propiedades físicas y mecánicas.

30 El método se describe, entre otros documentos, en las publicaciones SM-111115, simposio "Advanced High-Temperature Gas-Cooled Reactors" en Jülich del 21 al 25 de octubre de 1968 y en "Recent Development in the Manufacture of Spherical Fuel Elements for High Temperature Reactors" (Hackstein, K.G., Hrovat, M., Spener, G., Ehlers, K.) y KFA Report, Jülich, 687-RW (agosto de 1970), "Entwicklung von beschichteten Brennstoffteilchen" (H. Nickel), así como en la memoria de patente alemana DE 102 04 166 y la solicitud alemana DE 101 44 352 A1.

Las bolas de elemento combustible para HTR deben cumplir una serie de requisitos:

- gran densidad geométrica de la matriz de grafito
- buenas propiedades de resistencia mecánica
- bajo módulo de elasticidad
- 35 – escasa dilatación térmica
- alta conductibilidad térmica y
- gran estabilidad en la irradiación con neutrones rápidos.

Para lograr las propiedades buscadas, los cuerpos moldeados de carbono deben pasar habitualmente por un proceso de grafitización a temperaturas de 2.700°C a 3.000°C .

40 Dado que las bolas de elemento combustible prensadas contienen, tras el prensado, partículas de combustible revestidas en su núcleo, no es posible llevar a cabo un proceso de grafitización a temperaturas superiores a 2.700°C . Los motivos decisivos para ello son:

45 Ya a temperaturas superiores a 2.100°C , el uranio de los núcleos de combustible se difunde a las capas envolventes de las partículas y, desde éstas, a la matriz de grafito de la bola de elemento combustible. El uranio difundido fuera del revestimiento a la matriz porosa de grafito de la bola de elemento combustible llevaría, durante el funcionamiento del reactor, a una contaminación inadmisiblemente alta del gas de refrigeración con los productos de fisión liberados. La difusión de uranio en grafito se describe en Hrovat, M. y Spener, G., Journal of Nuclear Materials, 19 (1966), páginas 53-58.

50 Además, a temperaturas superiores a 2.100°C las capas de pirocarbono cambian su estructura. Durante este cambio aumenta en gran medida la anisotropía de la orientación cristalográfica del carbono pirolítico. Por consiguiente, existe el peligro de que las partículas revestidas pierdan en el reactor su integridad mecánica demasiado pronto y, por

ello, liberen espontáneamente los productos de fisión radioactivos. Los resultados se describen en Koizlik, K., KFA-Report "Jül-868-RW" (junio de 1972), "Über die Änderung der Anisotropie der kristallographischen Orientierung in Pyrokohlenstoffhüllschichten durch Glühung und Neutronenbestrahlung".

5 De la literatura correspondiente se desprende que el grafito mantiene su estabilidad dimensional e integridad mecánica a ser irradiado con neutrones rápidos y a temperaturas por encima de 1.000°C sólo si presenta una alta cristalinidad y es isótropo. El comportamiento frente a la irradiación y los resultados correspondientes se describen, entre otros documentos, en: GA-Report (marzo de 1970), "Irradiation Behaviour of Nuclear Graphites at Elevated Temperatures", de Engle, G.B. y PNWL-1056 Report (1969), Pacific Northwest-Laboratory Richland/Washington, de Helm, J.W.

10 Con el fin de garantizar la estabilidad dimensional y la integridad mecánica de la bola de elemento combustible prensada durante todo el tiempo de permanencia en el reactor, incluso durante un tratamiento térmico limitado a aproximadamente sólo 2.000°C, se desarrolló un grafito especial. El grafito especial se describe en la literatura técnica como matriz de grafito A 3. La matriz de grafito A 3 está construida a base de grafito natural. El grafito natural se distingue por una cristalinidad sumamente alta. Sin embargo, su grano primario tiene forma de plaquita, con un orden
15 cristalino hexagonal (singonía) y, por tanto, es muy anisótropo.

Para lograr la isotropía necesaria de las propiedades físicas de la matriz, las bolas de elemento combustible se presan en un molde de goma, preferentemente de caucho de silicona. El molde de goma cilíndrico consta de varias partes y, para el alojamiento de la mezcla del polvo de moldeo y combustible, presenta en su centro una cavidad elipsoidal que está dimensionada de modo que se forme ya una bola con una presión de moldeo por encima de 5 MPa.
20 El molde de goma se introduce en la matriz de acero de la prensa y se comprime entre el estampado superior y el inferior.

Para producir las bolas de elemento combustible, en primer lugar se somete a un prensado previo una mezcla de polvo de moldeo de grafito y partículas revestidas para obtener un núcleo de bola manejable; a continuación, el núcleo de la bola sometido al prensado previo se embute en polvo de moldeo de grafito, en un segundo molde de goma, y, a una presión elevada, se reprensa para obtener una bola permeable al aire. Por último, la bola reprensada se termina de prensar en vacío, en un tercer molde de goma, para obtener la densidad final.
25

Para coquizarse el aglutinante, las bolas de elemento combustible se calientan hasta 800°C bajo atmósfera de gas inerte durante 18 horas y finalmente se calcinan en vacío a aproximadamente 2.000°C. La matriz de grafito A 3 se compone de un 72,7% en peso de grafito natural, un 18,2% en peso de coque de petróleo grafitizado a 3.000°C en forma de polvo y un 9,1% en peso de coque aglutinante.
30

El procedimiento se describe en la memoria de patente y la solicitud alemanas DE 198 37 989 C2 y DE 102 53 205 A1.

Para poder producir bolas de elemento combustible no sólo isotrópicas, sino también casi sin gradiente en sus propiedades, en la tercera etapa de compresión se terminan de prensar a una presión de moldeo alta, de 300 MPa, hasta alcanzar 1,92 g/cm³, lo que corresponde a aproximadamente un 99% de la densidad teórica. Al aliviar la presión, la densidad disminuye primero hasta un valor de 1,8 g/cm³, continúa descendiendo durante el tratamiento térmico subsiguiente y, a 280°C, alcanza un valor mínimo de 1,6 g/cm³. A esta temperatura, la resina aglutinante comienza a descomponerse, produciendo gases de craqueo.
35

El ajuste de la porosidad necesaria se lleva a cabo a través de la parte de polvo de electrografito añadida. De este modo se asegura una desgasificación casi sin presión de la matriz, evitando fisuras. Con el avance de la descomposición de la resina, la matriz de grafito comienza a encogerse y, aproximadamente a 850°C, alcanza con un valor de 1,72 g/cm³, una densidad final relativamente alta. La disminución de peso de la matriz de bola por la coquización de la resina es de aproximadamente un 9% en peso.
40

La optimización de la matriz de grafito A 3 se describe en el informe del KFA, Jül.-969-RW, junio de 1973, "Über die Entwicklung eines Matrixmaterials zur Herstellung gepresster Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren" de Hrovat, M., Nickel, H. y Koizlik, K.
45

En los años setenta y ochenta se emplearon en el reactor de lecho de bolas AVR en Jülich y el reactor de torio de alta temperatura en Schmehausen/Uentrop más de un millón de bolas de elemento combustible A 3 prensadas. Las bolas de elemento combustible dieron buenos resultados en el funcionamiento en régimen continuo y mostraron un comportamiento perfecto.
50

En los reactores nucleares de las generaciones sucesoras, los elementos combustibles para HTR deben satisfacer adicionalmente otros requisitos. Las bolas de elemento combustible deben permanecer intactas incluso a plena potencia del reactor y no deben liberar productos de fisión inadmisibles en caso de que se produjera un posible accidente, por ejemplo un fallo total de la refrigeración y/o una entrada fuera de control de aire, agua o vapor de agua en el núcleo del reactor. Para garantizar esto, se exige a las bolas de elemento combustible A 3 una resistencia elevada a la corrosión por oxígeno o vapor de agua.
55

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realiza un ensayo estándar. En este ensayo se calientan las bolas de elemento combustible hasta 1.000°C bajo una atmósfera de gas inerte que contiene vapor de agua y se determina al mismo tiempo la pérdida de peso. Como gas de reacción se utiliza una mezcla de vapor de agua-argón al 1% en volumen. Esta mezcla se produce en un recipiente de humectación lleno de agua. En este recipiente, el argón burbujea a través del agua y se satura con el vapor de agua. La velocidad de circulación del gas de reacción es de 150 l/hora y se elige de modo que, en las condiciones reinantes del ensayo, sólo reaccione con la matriz de grafito de la bola aproximadamente un 20% del oxígeno suministrado. La velocidad de corrosión representa la pérdida de grafito por hora en miligramos, en relación con 1 cm² de superficie de la bola. El valor determinado a 1.000°C en las bolas de elemento combustible A 3 oscila entre 1 y 1,25 mg/cm² por hora. Con 0,7 mg/cm² por hora, el valor comparativo del grafito para reactores ATJ nuclearmente puro, grafitizado a 3.000°C, de la empresa Union Carbone Corporation (UCC) es ostensiblemente menor.

El resultado de los ensayos de corrosión de larga duración fue que, en las bolas de elemento combustible A 3, el coque aglutinante formado a partir de la resina fenol-formaldehído reaccionaba de manera preferente con el vapor de agua y llevaba por tanto a la quema selectiva de la matriz. Al contrario que en el grafito natural y el coque de petróleo grafitizado, en el caso del coque aglutinante se observó una afinidad química considerablemente mayor y, por consiguiente, una gran velocidad de reacción en su oxidación con vapor de agua.

Con el fin de demostrar la oxidación selectiva del coque aglutinante, las bolas de elemento combustible oxidadas tras el ensayo de corrosión se sometieron a un ensayo de abrasión. Para comprobar la abrasión, se movieron las bolas de elemento combustible en un tambor de rodadura rotando a 55 revoluciones/minuto. Un travesaño redondeado de 2 mm de altura en la pared interior del tambor hacía que las bolas de elemento combustible permanecieran continuamente en movimiento y no se deslizaran por la pared del tambor. Unos orificios en el fondo y la tapa del tambor permitían la salida libre de la matriz de grafito desgastada por fricción.

La matriz de grafito desprendida por fricción se examinó en cuanto a su cristalinidad mediante un análisis de microestructura por rayos X. Con aproximadamente 90 nm para el tamaño de la cristalita, este valor era muy alto y podía asignarse únicamente a los dos componentes grafiticos de grafito natural y coque de petróleo grafitizado. El valor Lc correspondiente del coque aglutinante es menor en casi un orden de magnitud y no fue posible detectarlo. La ausencia de coque aglutinante en la matriz de grafito desgastada por fricción es una prueba de que, en los ensayos de corrosión (oxidación), se produjo una quema selectiva del coque. La quema selectiva del coque aglutinante es por tanto la causa principal de la disminución de resistencia de la matriz de grafito, unida a la exfoliación de la superficie de las bolas de elemento combustible.

En procedimientos ya conocidos destinados a aumentar la resistencia a la corrosión de cuerpos moldeados de grafito tales como los descritos en los documentos DE 41 27 693 A1, DE 27 18 143 y DE 12 69 559, los cuerpos moldeados, una vez producidos, se mejoran en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión mediante la aplicación de capas protectoras que contienen SiC y/o ZrC. Un revestimiento ulterior tal no afecta a las bolas de elemento combustible prensadas producidas a partir de grafito A3 y, por consiguiente, no puede reducir suficientemente la pérdida selectiva del coque aglutinante, que ocasiona de forma decisiva la corrosión de los elementos combustibles en forma de bola. Además, el proceso de compactación ulterior requiere mucho trabajo y es costoso.

El objetivo de la presente invención es concebir y producir nuevas bolas de elemento combustible que satisfagan las exigencias de los reactores nucleares de lecho de bolas de alta temperatura de las generaciones sucesoras. Este objetivo se logra según la invención mediante los objetos de las reivindicaciones.

En particular, el objetivo se logra gracias a que la envoltura sin combustible de las bolas de elemento combustible está compuesta de carburo de silicio (SiC) y/o carburo de circonio (ZrC), así como de grafito natural y coque de petróleo grafitizado, y presenta un espesor nominal medio de como mínimo 1 mm, preferentemente de como mínimo 2 mm y con máxima preferencia de como mínimo 3 mm. El espesor nominal medio se sitúa con especial preferencia entre 1 y 5 mm, en especial entre 2 y 5 mm y con la máxima preferencia entre 2 y 4 mm, con 3 mm como una posible forma de realización.

La determinación del espesor nominal medio de la capa sin combustible se lleva a cabo mediante procedimientos bien conocidos por el técnico en la materia. Los valores indicados incluyen un margen de tolerancia (condicionado por la precisión de medición) de hasta 0,5 mm.

El contenido en carburo de silicio de la envoltura sin combustible está entre un 6% y un 14% en peso, preferentemente entre un 8% y un 12% en peso, con mayor preferencia entre un 9% y un 11% en peso y con la máxima preferencia entre un 9% y un 10% en peso, con un 10% en peso como una posible forma de realización.

El contenido en carburo de circonio de la envoltura sin combustible está entre un 10% y un 30% en peso, preferentemente entre un 15% y un 30% en peso, con aun mayor preferencia entre un 19% y un 25% en peso y con la máxima preferencia entre un 20% y un 23% en peso, con un 22,3% en peso como una posible forma de realización.

El planteamiento principal de la invención se basa en el aprovechamiento de la gran afinidad química del coque aglutinante. Es cierto que, hasta la fecha, ésta ha resultado desventajoso en los ensayos de corrosión, pero según la

invención es posible sorprendentemente aprovechar la gran afinidad química del coque aglutinante añadiendo un compuesto químico de Si y/o Zr durante la producción del polvo de moldeo para la envoltura de las bolas de elemento combustible. Análogamente a la oxidación con vapor de agua, durante la calcinación de las bolas de elemento combustible en vacío a una temperatura máxima de 2.000°C, el compuesto de Si y/o Zr añadido reacciona también de forma selectiva con el carbono del coque aglutinante. En este proceso se convierte en gran parte en SiC o ZrC resistente a la corrosión sólo la parte de coque aglutinante de la matriz de grafito A 3 responsable de la corrosión. Los dos carburos SiC y ZrC son materiales probados para reactores con un orden cristalino cúbico (singonía) y, por tanto, son inherentemente isótropos. El SiC y el ZrC se distinguen por una gran dureza, alta resistencia mecánica y una muy buena resistencia a la corrosión. Mediante el empleo de SiC o ZrC en la producción de la matriz de grafito A 3 se mejoran considerablemente las propiedades de las bolas de elemento combustible, por ejemplo la densidad, la carga de rotura y especialmente la resistencia a la corrosión, y se satisfacen las exigencias planteadas a las bolas de elemento combustible para reactores de lecho de bolas de las generaciones sucesoras.

Como consecuencia de las propiedades de corrosión y resistencia elevadas es posible reducir el espesor de la envoltura sin combustible de las bolas de elemento combustible. De este modo se aumenta relativamente el volumen del núcleo con contenido en combustible de la bola y, por consiguiente, disminuye la temperatura del combustible. Esta menor temperatura del combustible aumenta considerablemente la capacidad de retención de los productos de fisión de las partículas revestidas.

En los elementos combustibles en forma de bola según la invención se utiliza, para la producción de la envoltura sin combustible, el mismo polvo de moldeo de grafito que para la producción del núcleo con contenido en combustible. Durante la elaboración de los elementos combustibles se forma a partir del polvo de moldeo la matriz de grafito, que entonces también es igual para la envoltura y el núcleo. Por tanto, los elementos combustibles según la invención se describen por la característica de una composición similar o idéntica de la matriz de grafito del núcleo con contenido en combustible y de la envoltura sin combustible. Esta característica es especialmente importante para definirlos frente a otros elementos combustibles en forma de bola en los que no se da esta identidad. Tales elementos combustibles presentan preferentemente una envoltura de electrografito y se describen, entre otros documentos, en la publicación: Fuel Development for THTR, G. Spencer, M. Hrovat and L. Rachor, Proceedings of the Conference "Fuel cycles of the HTGR", Bruselas, junio, 1965.

Con respecto al concepto de la similitud debe explicarse que, para la producción del núcleo con contenido en combustible y la envoltura sin combustible, se utiliza el mismo polvo de moldeo de grafito, que finalmente se liga para formar la matriz de grafito ya mencionada. La utilización del término "similitud" tiene en cuenta el hecho de que al polvo de moldeo de grafito que se utiliza para el prensado previo de la envoltura sin combustible se le añaden compuestos químicos de Si y/o Zr en las cantidades arriba indicadas.

Los ejemplos siguientes tienen como fin explicar más detalladamente la preparación según la invención de las bolas de elemento combustible y su nueva concepción, sin limitar con ello la invención.

35 **Ejemplo 1:** Empleo de SiO₂

La producción del polvo de moldeo de grafito se realizó en dos cargas de homogeneización separadas una de otra: el polvo de moldeo para el núcleo de la bola y el polvo de moldeo para la envoltura de la bola. Para producir el polvo de moldeo para el núcleo de la bola se premezcló en seco, en una relación de mezcla 4:1, un grafito natural nuclearmente puro con un coque de petróleo grafitizado a 3.000°C. Con relación a los componentes de grafito, se añadió un 20% en peso de resina aglutinante de fenol-formaldehído disuelta en metanol, que se homogeneizó a temperatura ambiente en un mezclador-amasador. El material amasado se secó a 105°C en vacío (P<50 hPa) y a continuación se trituró con una trituradora de martillos, con un ajuste de tamiz de 1 mm. En la producción del polvo de moldeo para la envoltura de la bola, excepto en que se refiere a la preparación de la suspensión de SiO₂, todos los demás pasos de producción permanecieron inalterados. El contenido del polvo de SiO₂ era de un 83,4% en peso en relación con la resina aglutinante.

Los componentes de partida tenían las siguientes características:

- Grafito natural con la designación FP de la empresa Kropfmühl, densidad aparente 0,4 g/cm³, densidad de grano 2,26 g/cm³, superficie BET 2 m²/g, tamaño de la cristalita Lc = 100 nm, diámetro medio de grano 10 a 20 µm, contenido de cenizas 200 ppm y equivalente de boro de las impurezas de las cenizas < 1 ppm.
- 50 – Coque de petróleo grafitizado con la designación KRB<0,1 mm de la empresa Ringsdorff, temperatura de grafitización 3.000°C, densidad aparente 0,65 g/cm³, densidad de grano 2,2 g/cm³, superficie BET 1,2 m²/g, tamaño de la cristalita Lc = 60 nm, diámetro medio de grano 30 a 40 µm, contenido de cenizas 10 ppm y equivalente de boro de las impurezas de las cenizas < 1 ppm.
- 55 – Resina de fenol-formaldehído del tipo novolak con la designación 4911 de la empresa Bakelite, medio de condensación HCl, peso molecular 690, punto de reblandecimiento 101°C, valor pH = 6, índice de acidez = 7,5, fenol libre 0,12% en peso, rendimiento de coque 50%, solubilidad en metanol 99,97% en peso, contenido de

cenizas 160 ppm y equivalente de boro de las impurezas de las cenizas 1 ppm. Para aumentar el peso molecular, la resina se sometió, tras la condensación, a una destilación en vapor de agua.

- Polvo de SiO₂: polvo de SiO₂ comercial molido finamente con un diámetro medio de grano entre 1 y 5 μm y una pureza del 99,95%.

5 Con una parte del polvo de moldeo de grafito producido para el núcleo de la bola se envolvieron las partículas de combustible revestidas (coated particles), de aproximadamente 0,9 mm de diámetro, en un tambor giratorio según un método de producción de grageas bajo la adición de pequeñas cantidades de disolvente de resina pulverizados, hasta que las partículas presentaron una capa envolvente porosa de aproximadamente 0,2 mm de espesor.

10 Las partículas de combustible de UO₂ revestidas tenían un diámetro de núcleo de 0,5 mm y una densidad de 10,6 g/cm³. Los núcleos de combustible se revistieron cuatro veces, en primer lugar con una capa tampón de pirocarbono (espesor 95 μm, densidad 1,05 g/cm³), luego con una capa de pirocarbono densa (espesor 40 μm, densidad 1,90 g/cm³), a continuación con una capa de SiC densa (espesor 35 μm, densidad 3,19 g/cm³) y finalmente con una capa de pirocarbono densa (espesor 40 μm, densidad 1,90 g/cm³). Las partículas revestidas envueltas con polvo de moldeo (overcoated coated particles) se secaron y se mezclaron en porciones con más polvo de moldeo de grafito en una relación de mezcla 1:2,23.

15 Una parte de mezcla de 164 g, que contenía 29,3 g de partículas de combustible revestidas, se cargó en el primer molde de goma y éste se prensó en una matriz de acero a 5 MPa. En un molde de goma con una cavidad en forma de elipsoide de 205 cm³ y una relación entre ejes de 1:1,17 se produjo una bola manejable con un diámetro de aproximadamente 62 mm y una densidad de 1,2 g/cm³. Esta bola se embutió en un segundo molde de goma en una capa de polvo de moldeo de grafito suelto con adición de SiO₂. Con una relación entre ejes de 1:1,14, el volumen de la cavidad en forma de elipsoide era de 295 cm³. Después de prensar el molde a 15 MPa, se produjo una bola de aproximadamente 68 mm de diámetro, con un peso de 240 g y una densidad de 1,45 g/cm³. La bola reprensada se introdujo en un tercer molde de goma en el que cabía exactamente y se terminó de prensar en vacío (P < 120 hPa) a una alta presión de 300 MPa. Bajo esta presión de 300 MPa, la densidad de la matriz de grafito era de 1,94 g/cm³. Con la composición elegida para el polvo de moldeo de grafito, esta densidad corresponde a un valor del 99% de la densidad teórica. Una vez aliviada la presión, la densidad de la matriz de grafito disminuyó de 1,94 g/cm³ a 1,82 g/cm³. Para coquear el aglutinante, los cuerpos esféricos prensados se calentaron hasta 800°C durante 18 horas en una corriente de nitrógeno y finalmente se calcinaron a 1.900°C en vacío (P < 10⁻² hPa). En este proceso, el coque aglutinante formado a partir de la resina de fenol-formaldehído reaccionó según la invención con SiO₂ para formar SiC.

30 **Ejemplo 2:** Empleo de ZrO₂

Excepto por lo que se refiere a la sustitución del polvo de SiO₂ por el polvo de ZrO₂, todos los pasos para la producción del polvo de moldeo permanecieron inalterados, tal y como se describen en el Ejemplo 1.

35 El contenido de ZrO₂ en la solución de resina metanólica era de un 167% en peso en relación con la resina aglutinante. El polvo de ZrO₂ empleado, con la designación TZ de la empresa Toyo Soda, tenía un diámetro medio de grano de aproximadamente 1 μm y una pureza del 99,99%.

Tras tratamiento térmico y conformación de las bolas de elemento combustible hasta alcanzar 60 mm de diámetro, se determinaron las siguientes características:

- densidad geométrica de la envoltura sin combustible de la bola
- espesor de la envoltura sin combustible (éste se determinó por rayos X)
- 40 – carga de rotura, para ello se aplastaron las bolas de elemento combustible entre dos placas de acero y se midió la carga de rotura
- contenido de SiC o ZrC en la envoltura de la bola (la determinación se realizó mediante análisis químico y análisis de la microestructura por rayos X) y
- 45 – resistencia a la corrosión (para ello se sometieron las bolas de elemento combustible a un ensayo de oxidación estándar).

En la tabla siguiente se muestran los resultados y se comparan éstos con los valores de las bolas de elemento combustible A 3.

Bola de elemento combustible/característica	Con parte de SiC en la envoltura	Con parte de ZrC en la envoltura	Bolas de elemento combustible A 3
Densidad de la envoltura sin combustible (g/cm ³)	1,78	1,91	1,72
Espesor de la envoltura sin combustible (mm)	3 ± 0,5	3 ± 0,5	5 ± 0,5
Carga de rotura paralela a la dirección de la presión	29	31	24
Carga de rotura perpendicular a la dirección de la presión	27	29	23
Contenido de SiC en la envoltura (% en peso)	10	-	-
Contenido de ZrC en la envoltura (% en peso)	-	22,3	-
Porcentaje en volumen de SiC en la envoltura (% en volumen)	6,8	-	-
Porcentaje en volumen de ZrC en la envoltura (% en volumen)	-	8,6	-
Velocidad de corrosión a 1.000°C y con vapor de H ₂ O al 1% en volumen (mg/cm ² por hora)	0,41	0,39	1,24 - 1,1

De la tabla se desprende que la densidad y la carga de rotura de las bolas de elemento combustible mejoran considerablemente con el empleo de SiC o ZrC. Cabe destacar especialmente la mejora de la resistencia a la corrosión. Con 0,41 ó 0,39 mg/cm²/hora, la velocidad de corrosión es casi 3 veces menor que el valor correspondiente de las bolas de elemento combustible A 3 e incluso 1,7 veces mejor que en el grafito para reactores ATJ de la empresa UCC.

El contenido de SiC en la envoltura de la bola de elemento combustible de un 10% en peso es de 5,32 g. Este valor es relativamente pequeño y corresponde aproximadamente al valor de 5,28 g del revestimiento de SiC de 23.300 partículas de elemento combustible de una bola. Las 23.300 partículas contienen 14 g de uranio (en total). Dada la densidad relativamente alta del ZrC comparado con el SiC, la diferencia entre los porcentajes en volumen de los dos carburos en la envoltura de la bola es insignificante.

REIVINDICACIONES

1. Elemento combustible en forma de bola para reactores nucleares de lecho de bolas de alta temperatura compuesto de una matriz de grafito A 3, que contiene combustible en forma de partículas revestidas (coated particles), elemento en el que las partículas de combustible están repartidas homogéneamente en el núcleo de la bola y embutidas en la matriz de grafito A 3, el núcleo de la bola está rodeado por una envoltura sin combustible, la envoltura está unida sin transición al núcleo y la matriz de grafito del núcleo de la bola y la de la envoltura están compuestas, de manera idéntica o similar, de los componentes principales grafito natural, coque de petróleo grafitizado y coque aglutinante, caracterizado porque la envoltura sin combustible de la bola de elemento combustible está compuesta de carburo de silicio (SiC) y/o carburo de circonio (ZrC), así como de grafito natural y coque de petróleo grafitizado y presenta un espesor nominal medio ≥ 1 mm.
2. Bola de elemento combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque el espesor nominal medio de la envoltura es ≥ 2 mm.
3. Bola de elemento combustible según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada porque el espesor nominal medio de la envoltura está entre 1 mm y 5 mm.
4. Bola de elemento combustible según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de carburo de silicio en la envoltura sin combustible está entre un 6% y un 14% en peso.
5. Bola de elemento combustible según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de carburo de circonio en la envoltura sin combustible está entre un 10% y un 30% en peso.
6. Procedimiento para producir bolas de elemento combustible según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en la producción del polvo de moldeo para la envoltura, los compuestos de silicio o circonio se emplean en forma de óxidos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los óxidos de silicio y/o de circonio se suspenden en una solución de resina de fenol-formaldehído metanólica y la suspensión se homogeneiza con los componentes de polvo de grafito, consistentes en grafito natural y coque de petróleo grafitizado, mediante amasado a temperatura ambiente.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 y/o 7, caracterizado porque la reacción para obtener carburo de silicio y/o carburo de circonio se realiza durante la calcinación de las bolas de elemento combustible en vacío ($P < 10^{-2}$ hPa) y a una temperatura máxima de 2.000°C.