

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Consejo de la Oficina de Patentes y Marcas
de España

10 ES 11 12 13 14 15 16 17 18 19 A1

75640

FECHA DE PRESENTACION
- 1 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
856.378	1 de diciembre de 1.977	EE.UU. de A.

67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 21F	

70 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE CURADO EN UNA SOLA ETAPA PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS ABSORBENTES DE NEUTRONES.

71 SOLICITANTE (S)

THE CARBORUNDUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Roger S.Storm.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un método para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones. Más particularmente, se relaciona con la fabricación de artículos absorbentes de neutrones, preferiblemente en forma de placas, proyectadas para su inclusión en conjuntos, tales como estanterías de almacenamiento, para el almacenaje de combustible nuclear agotado.

Periodicamente, los combustibles nucleares usados en reactores nucleares disminuyen de actividad en un grado tal que han de ser reemplazados, de modo que el reactor en el cual se utilizan pueda ponerse en funcionamiento a la velocidad especificada. Generalmente, el combustible nuclear agotado se almacena, al menos temporalmente, en estanques en donde se atenúa la emisión de radioactividad, de modo que la probabilidad de perjudicar al personal próximo a la zona de almacenamiento se reduzca al mínimo o, al menos, se reduzca muy significativamente. Tal y como se describe en una solicitud de patente americana de McMurtry, Naum, Owens y Hortman, titulada Artículo Absorbente de Neutrones y Método para la Fabricación de Dicho Artículo, presentada el 25 de noviembre de 1.977, una forma útil para aumentar la capacidad absorbente de neutrones, de dicho estanque, y también para aumentar su capacidad, consiste en utilizar estanterías de almacenamiento para el combustible nuclear, en donde el citado combustible es rodeado por un absorbente de neutrones a base de carburo de boro-polímero fenólico. La citada solicitud de patente describe dichos artículos así como un método para la fabricación de los mismos. Siguiendo el método de dicha solicitud de patente, el artículo absorbente de neutrones se obtiene mediante prensado de una mezcla de una resina fenólica en estado líquido y partículas de carburo de boro para formar un artículo (placa), tras lo cual se cura la resina a temperatura elevada a un polímero irre-

versible, se impregna adicionalmente el artículo curado con más polímero y se cura dicho polímero adicional para producir un producto final fuerte, firme, todavía suficientemente flexible, que resulta adecuado para utilizarse en aplicaciones de absorción de neutrones, tal como en estanterías de almacenaje para combustibles nucleares agotados. Además de usarse para absorber neutrones de combustibles nucleares agotados, los artículos absorbentes de neutrones pueden emplearse también en otras aplicaciones, tales como para absorber los neutrones emitidos por diversos materiales nucleares, incluyendo combustible nuclear fresco, y para absorber neutrones de materiales nucleares que, en lugar de estar almacenados, se encuentran en transporte.

La superioridad de los artículos absorbentes de neutrones de la solicitud de patente antes citada, con respecto a otros absorbentes de neutrones, tales como los descritos en las Patentes USA Nos. 2.796.411; 2.796.529; 2.942.116; y 3.133.887, que se mencionan en dicha solicitud, depende en gran parte de la distribución uniforme de las partículas de carburo de boro adecuadamente clasificadas por tamaño a través de una matriz de resina fenólica irreversiblemente curada, en donde la resina aglutina de forma tenaz a las partículas de carburo de boro, produciendo una estructura estable y todavía suficientemente flexible, de larga duración y útil en la absorción de neutrones de materiales nucleares. Además de tales propiedades, los artículos absorbentes fabricados son suficientemente estables para que sean de utilidad a las diversas temperaturas encontradas en las estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado, bajo las diversas variaciones de temperatura que allí se producen, bajo la radiación del combus-

tible nuclear, en presencia de aluminio y acero inoxidable (sin corrosión galvánica) y en presencia de agua, que podría contactar con el mismo en el caso de que la envoltura de acero inoxidable de los artículos absorbentes de neutrones tuviera fugas. Adicionalmente, el poder absorbente del artículo puede controlarse de forma exacta de modo que puede obtenerse una absorción eficaz de neutrones en un grado deseable pre-calculado.

Aunque el método de la solicitud de patente anteriormente descrita se traduce en la producción de un absorbente de neutrones satisfactorio, que reúne o satisface los requerimientos antes indicados, el presente método de una sola etapa implica nuevas operaciones, puede realizarse con menos equipo y más rápidamente y produce un producto final tan satisfactorio como el obtenido en dicha solicitud. De acuerdo con la presente invención, el método de curado en una sola etapa para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones, comprende curar de forma irreversible una mezcla, en forma del artículo deseado, de partículas de carburo de boro, resina fenólica curable en estado líquido y resina fenólica curable en estado sólido y en forma particulada, a una temperatura elevada, al objeto de obtener la aglomeración de las partículas de carburo de boro por el polímero fenólico irreversiblemente curado y al objeto de obtener un mayor contenido de polímero fenólico curado en el artículo que el obtenible por un curado en una sola etapa efectuado sin mantener la mezcla bajo una presión de compactación cuando la resina fenólica curable empleada se encuentra en su totalidad en estado líquido. En las modalidades preferidas de la invención, el método se utiliza para fabricar un artículo absorbente de neutrones que tiene la forma de una placa larga, comparativamente fina, a partir de partículas de carburo de boro que contienen poco o ninguna cantidad de B_2O_3 e hierro,

y a partir de resina fenólica que esencialmente no contiene halógeno, mercurio, plomo y azufre. En el proceso de fabricación, el carburo de boro, la resina fenólica y el producto final se mantienen fuera de contacto con cualquier halógeno, mercurio, plomo o azufre o compuestos de los anteriores.

El carburo de boro empleado deberá estar en forma particulada finamente dividida. Esto es importante por diversas razones, entre las cuales se encuentran la producción de uniones eficaces del polímero fenólico curado alrededor de las partículas, producción de una aglomeración continua de polímero con las partículas de carburo de boro en la superficie del artículo y obtención de un contenido de carburo de boro uniformemente distribuido en la matriz polimérica. Se ha encontrado que los tamaños de partícula del carburo de boro deberán ser tales que prácticamente la totalidad del mismo (por encima del 95 %, con preferencia por encima del 99 % y más preferiblemente por encima del 99,9 %) o su totalidad pase a través de un tamiz del No. 20 (más preferiblemente del No. 35) según normas americanas. Preferiblemente, y prácticamente todas las partículas, al menos el 90%, y más preferiblemente al menos el 95 %, pasan a través de un tamiz del No. 60 Normas USA y al menos el 50% pasan a través de un tamiz del No. 120 Normas USA. Aunque no existe un límite inferior esencial con respecto al tamaño de partícula (diámetro eficaz), normalmente será conveniente desde un punto de vista del procesado y para evitar una formación de polvo objeccionable durante la fabricación, que no más del 25% y con preferencia menos del 15 % de las partículas pasen a través de un tamiz del No. 325 Normas USA y que normalmente no más del 50% de las mismas pasen a través de un tamiz del No. 200 Normas USA, con preferencia menos del 40%.

Además de la importancia del tamaño de partícula del carburo de boro en la fabricación de absorbentes de neutrones de utilidad del presente tipo, es altamente conveniente que el carburo de boro sea esencialmente B_4C . Si bien puede asegurarse que los materiales tales como carburo de silicio pueden sustituir parcialmente al carburo de boro en los absorbentes de neutrones con una capacidad absorbente inferior a la deseada, sin pérdida de tales propiedades absorbentes inferiores y sin deterioración de las propiedades físicas del artículo producido, para obtener características de alta absorción de neutrones, que con frecuencia se requieren para el almacenamiento satisfactorio de combustible agotado y para reducir al mínimo las dimensiones del conjunto para dicho almacenamiento, normalmente se considera de importancia que el contenido en dicha "carga" no-absorbente compatible, tal como carburo de silicio, debe ser limitado y en la mayoría de los casos nulo. Sin embargo, el presente método de una sola etapa puede usarse también cuando el carburo de boro es sustituido por carburo de silicio, incluso en el grado en donde el contenido en B^{10} de los artículos absorbentes producidos es tan bajo como de 0,5 %.

El carburo de boro contiene frecuentemente impurezas, de las cuales el hierro (incluyendo compuestos de hierro) y B_2O_3 (o impurezas que pueden descomponerse fácilmente a B_2O_3 tras el calentamiento) se encuentran entre las más comunes. Ambos materiales, especialmente B_2O_3 , han resultado tener efectos perjudiciales sobre los presentes productos y, por tanto, sus contenidos han de ser limitados convenientemente en dichos productos. Por ejemplo, si bien puede tolerarse una cantidad tan grande como de 3% de hierro (metálico o en forma de sal) en las partículas de carburo de boro de los presentes absorben-

tes de alto contenido en carburo de boro, con preferencia el contenido en hierro se mantiene en un 2 %, más preferiblemente en un 1 % y más preferiblemente todavía en un valor inferior a 0,5 %. Similarmente, y para obtener artículos absorbentes estables, especialmente en forma de placas largas y finas, es importante limitar el contenido en B_2O_3 (incluyendo ácido bórico, etc., como B_2O_3), normalmente a un valor no superior al 2 %, con preferencia inferior al 1 %, más preferiblemente inferior al 0,5 % y más preferiblemente todavía inferior al 0,2 %.

Naturalmente, se obtienen resultados mejores cuando más pequeños son los contenidos en hierro y B_2O_3 .

Las partículas de carburo de boro utilizadas contendrán normalmente la relación normal de B^{10} , pero también pueden contener más de dicha proporción para producir incluso absorbentes de neutrones más eficaces. Desde luego, es posible también utilizar carburo de boro con un porcentaje inferior al normal de B^{10} (siendo el porcentaje normal de 18,3 % aproximadamente, en peso, del boro presente) pero tales productos raramente se encuentran y son menos ventajosos con respecto a las actividades de absorción de neutrones.

Aparte de las impurezas antes mencionadas, el carburo de boro no deberá contener otros componentes distintos a B_4C en cantidades significativas, a menos que la concentración de B_4C se disminuya de forma intencionada mediante el empleo de un diluyente o material de carga, tal como carburo de silicio. De este modo, y para lograr una eficacia absorbentes satisfactoria, al menos el 90% de las partículas de carburo de boro deberán ser carburo de boro, con preferencia al menos el 94 % y más preferiblemente al menos el 97 %, y el contenido en B^{10} del artículo (a partir del carburo de boro) será de al menos

12 %, con preferencia de al menos 14 % (14,3 % B¹⁰ en B₄C puro). Para mantener la estabilidad del artículo de carburo de boro-polímero fenólico producido, se considera importante limitar severamente los contenidos en halógeno, mercurio, plomo y azufre y compuestos de los anteriores, tales como haluros y similares, y por tanto estos materiales, encontrados a veces en las resinas fenólicas impuras, disolventes, cargas y plastificantes, deberán ser omitidos de dichos artículos y también omitidos de la composición de las partículas de carburo de boro en el grado que sea factible. Como máximo, dichas partículas no contendrán más de la cantidad de tales materiales que satisfagan los límites superiores de los mismos en el producto final, tal y como se mencionará más detalladamente en la siguiente descripción con respecto al polímero fenólico y a las resinas a partir de las cuales se obtiene dicho artículo.

El polímero fenólico sólido, irreversiblemente curado, y curado a una matriz continua alrededor de las partículas de carburo de boro en los artículos absorbentes de neutrones, es un polímero fabricado a partir de una pluralidad de resinas fenólicas, una de las cuales se encuentra en estado líquido a temperatura normal y otra se encuentra en estado sólido particulado a dicha temperatura. Las resinas fenólicas constituyen una clase de resinas termoendurecibles bien conocidas. Las de mayor utilidad en la práctica de esta invención son los productos de condensación de compuestos fenólicos y aldehídos, prefiriéndose, como compuestos fenólicos, los fenoles y los fenoles sustituidos por grupos alquilo inferior o hidroxialquilo inferior. De este modo, los fenoles alquilo inferior-sustituidos pueden tener de 1 a 3 sustituyentes en el anillo benceno, normalmente en posición orto y/o para, y tendrán de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente metilo, y los grupos hidroxialquilo

inferior presentes tendrán similarmente de 1 a 3 átomos de carbono y estarán presentes en un número de 1 a 3. Pueden usarse también grupos alquilo inferior e hidroxialquilo inferior mixtos, pero con preferencia no será superior a 3 el número total de grupos sustituyentes, sin contar el grupo hidroxilo fenólico.

Aunque es posible producir un producto de utilidad cuando el fenol de la resina de fenol-aldehído es esencialmente fenol sustituido en su totalidad, puede estar también presente algo de fenol, por ejemplo 5 a 15 %. Al objeto de facilitar expresiones, los términos "resinas de tipo fenólico", "resinas de tipo fenol-aldehído" y "resinas de tipo fenol-formaldehído" pueden emplearse en esta memoria para representar ampliamente los tipos aceptables de materiales descritos que tienen propiedades equivalentes o similares a las mostradas por las resinas del tipo fenol-formaldehído y por las resinas de trimetilolfenol-formaldehído, cuando se utilizan para producir polímeros termoendurecibles en combinación con partículas de carburo de boro, tal y como aquí se describe.

Ejemplos específicos de "fenoles" útiles que pueden ser usados en la práctica de esta invención, distintos al fenol, incluyen cresol, xilenol y mesitol y los compuestos hidroxialquilo inferior preferidos incluyen mono-, di- y tri-metilolfenoles, estando la sustitución preferiblemente en las posiciones antes mencionadas. Desde luego, son también de utilidad la sustitución etilo y etilol en lugar de la sustitución metilo y metilol y las sustituciones mixtas en donde los grupos alquilo inferior son ambos metilo y etilo, los alquiloles son ambos metilol y etilol y en donde los sustituyentes alquilo y alquilo están también mezclados. Una vez dicho que los fenoles preferidos son fenol y trimetilolfenol, pueden utilizarse también otros

compuestos tales como los anteriormente descritos a condición de que los efectos obtenidos son similarmente aceptables. Esto se aplica también a la selección de los aldehidos y orígenes de la mitad aldehido empleada, pero generalmente el único aldehido
5 utilizado será el formaldehido (pudiéndose utilizar compuestos que se descomponen para producir formaldehido).

Las resinas fenólicas o de tipo fenol-formaldehido utilizadas se emplean como resoles o como novolacas. Los primeros se denominan generalmente resinas de una sola etapa y
10 las novolacas son las resinas de dos etapas. La principal diferencia es que las resinas de una sola etapa incluyen suficientes mitades aldehido en la resina parcialmente polimerizada, de inferior peso molecular, para curar completamente los grupos hidroxilo de fenol a un polímero reticulado y termoendurecible
15 tras la aplicación de suficiente calor durante un tiempo de curado suficiente. Las resinas de dos etapas, o novolacas, son inicialmente polimerizadas de forma parcial a una resina de menor peso molecular sin aldehido suficiente presente para la reticulación irreversible, de modo que ha de añadirse a las mis-
20 mas una fuente de aldehido, tal como hexametilentetramina, con el fin de obtener un curado completo tras el ulterior calentamiento. Cualquiera de estos tipos de resina puede emplearse para producir polímeros fenólicos tales como los anteriormente descritos.

25 La resina en estado líquido empleada es de bajo peso molecular, siendo normalmente el monómero, dímero o trímero. Generalmente, el peso molecular de la resina será del orden de 200 a 1.000, con preferencia de 200 a 750 y más preferiblemente de 200 a 500. La resina se empleará normalmente como una solu-
30 ción acuosa, alcohólica o en otro disolvente, para facilitar la "humectación" de las partículas de carburo de boro y la forma-

ción de una masa conformable. Si bien se prefieren las soluciones acuosas, pueden utilizarse también las soluciones en alcoholes inferiores tales como metanol, etanol o isopropanol, o soluciones o dispersiones en disolventes acuosos. Generalmente, el contenido en resina de la resina en estado líquido empleada será de 50 a 90%, con preferencia de 55 a 85 %. El contenido en disolvente, principalmente agua normalmente, puede ser de 5 a 30%, generalmente de 7 a 20%, por ejemplo 8%, 10%, 15%, incluyendo normalmente el resto de los componentes líquidos aldehído y compuesto fenólico. Así, por ejemplo, en una resina fenólica líquida sin modificar del tipo de una sola etapa, basada principalmente en el producto de condensación de trimetilolfenol y formaldehído, puede estar presente 82 % aproximadamente de diformero, 4 % aproximadamente de monómero, 2 % aproximadamente de trimetilolfenol, 4 % aproximadamente de formaldehído y 8 % aproximadamente de agua. Cuando se emplean las resinas de dos etapas, se incluirá también con la resina el agente de curado, en cantidad suficiente para curarla (reticularla) completamente. Dicha cantidad puede ser de 0,02 a 0,2 partes por parte de resina. Para evitar la producción de amoníaco durante el curado, puede utilizarse para curar las novolacas, en lugar de la hexametilentetramina usual, una cantidad suficiente de una solución acuosa de aldehído u otra fuente adecuada del mismo que no libere amoníaco.

Las resinas empleadas que se encuentran en estado líquido, se encuentran normalmente en dicho estado debido al bajo peso molecular de los productos de condensación que constituyen los productos principales de las mismas, pero también debido a veces a la presencia de medios líquidos, tales como agua, otros disolventes y otros líquidos que puedan estar presentes.

Generalmente, la viscosidad de tales resinas a 25°C, será de 200 a 700 centipoises, con preferencia de 200 a 500 centipoises. Normalmente, la resina tendrá una tolerancia de agua comparativamente alta, siendo generalmente de 200 a 2.000 o más por ciento y con preferencia tendrá una tolerancia de agua de al menos 300%, por ejemplo al menos 1.000 %. Entre los productos líquidos de utilidad que pueden ser empleados se encuentran Arotap 352-W-70; Arotap 352-W-71; Arotap 8082-Me-56; Arotap 8095-W-50; Arofene 744-W-55; Arofene 986-Al-50; Arofene 536-E-56; y Arofene 72155, todos ellos fabricados por Ashland Chemical Company; PA-149, fabricado por Polymer Applications, Inc. y B-178; R3; y R3A, todos ellos fabricados por The Carborundum Company. Todas estas resinas serán modificadas, cuando sea conveniente (cuando el contenido de las siguientes impurezas sea demasiado elevado), para omitir haluros, especialmente cloruros, halógenos, mercurio, plomo y azufre y compuestos de los anteriores, o para reducir sus proporciones presentes a niveles aceptables. En algunos casos, se alterará consecuentemente el procedimiento de fabricación de la resina.

La resina sólida particulada será del mismo tipo general anteriormente descrito para el componente en estado líquido, con la excepción de que la resina incluirá muy poca cantidad o esencialmente nada de agua o disolvente, excepto alguna cantidad pequeña posiblemente presente de líquido adsorbido, por ejemplo 3 % o menos, y el peso molecular de la resina será del orden de 1.200 a 10.000 aproximadamente, por ejemplo de 6.000 a 7.000 aproximadamente. La tolerancia de agua de dicha resina será inferior a la tolerancia para la resina líquida, siendo normalmente inferior al 100%, y generalmente el producto será esencialmente insoluble en agua. Generalmente, los tamaños

de partícula de las partículas en estado sólido serán inferiores a la malla 140 de la serie de tamices americanos, y con preferencia más del 95% de las partículas tendrán un tamaño inferior a la malla 200, para promover el mezclado fácil con las partículas de carburo de boro e incluso la dispersión en las mismas o con la resina en estado líquido. Entre los materiales de resina fenólica útiles que pueden ser utilizados en forma particulada, que es actualmente la más preferida, se encuentra Arofene-PDW-877, fabricado por Ashland Chemical Company pero pueden emplearse otras resinas, tales como Arofenes 7214; 6745; 6753; 6781; 24780; 85678; 877LF; y 89OLF; todos fabricados por Ashland Chemical Company, y PA-108 fabricado por Polymer Applications, Inc. y otras resinas fenólicas diversas, tal y como se describe en las páginas 478 y 479 de Modern Plastics Encyclopedia, 1975-1976, indicándose en la página 777 de esta enciclopedia los fabricantes de tales resinas. Muchas de tales resinas son resinas de dos etapas, con hexametilentetramina (HMT) incorporada, pero pueden usarse también sólidos de una sola etapa, así como resinas de dos etapas con otras fuentes de aldehído incluídas y aquellos sólidos dependientes al menos parcialmente de la resina líquida para el formaldehído necesario. Desde luego es importante que las resinas seleccionadas (resinas sólidas y líquidas) puedan procesarse con las partículas de carburo de boro para formar una mezcla moldeable y que pueden curarse satisfactoriamente bajo las condiciones empleadas. Preferiblemente, la resina en estado sólido usada será esencialmente de la misma naturaleza química que la resina en estado líquido, por ejemplo, los fenoles y aldehídos usados serán los mismos pero dentro de la invención se encuentra el uso de diferentes mezclas de resina tanto para los componentes

de resina en estado líquido como para los componentes de resina sólida en estado particulado. Las proporciones de resina en estado líquido a resina particulada será normalmente de 1:0,5 a 1:4, con preferencia de 1:1 a 1:3, por ejemplo 1:2 aproximadamente.

Aunque se prefieren las resinas mencionadas, puede emplearse también una variedad de otras resinas de tipo fenólico equivalentes, especialmente fenol-formaldehidos, de otros fabricantes y de otros tipos, a condición de que satisfagan los requerimientos necesarios para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones moldeados tal y como se indica en esta memoria.

Como anteriormente se ha mencionado, diversas impurezas objeccionables deberán ser omitidas preferiblemente de los presentes artículos y de sus componentes. Por otra parte, y para lograr una producción favorable de los presentes absorbentes de neutrones, los cuales solamente deben contener cantidades muy limitadas, y acaso ninguna, de halógenos, mercurio, plomo y azufre, puede limitarse también preferiblemente el contenido en B_2O_3 , que puede tender a interferir con el curado, causando a veces que el artículo moldeado en "verde" pierda su forma durante el curado, lo cual puede tener efectos adversos sobre el artículo acabado. Generalmente, en el artículo final se encuentra menos de 0,1 % de cada una de las impurezas mencionadas (excepto el B_2O_3), preferiblemente menos de 0,01 % y más preferiblemente menos de 0,005 %, y los contenidos de las mismas en las resinas están limitados consecuentemente, por ejemplo, a 0,4 %, preferiblemente 0,04 %, etc. Para asegurar la ausencia de tales impurezas, el fenol y aldehido usados estarán inicialmente libres de las mismas, al menos en un grado

tal que se traduzca en una cantidad de impurezas inferior a las cantidades limitativas antes indicadas, estando también libres de dichas impurezas los catalizadores, utensilios y equipos empleados en la fabricación de las resinas. Para obtener tales resultados deseados, los utensilios y materiales estarán fabricados preferiblemente de acero inoxidable o aluminio o de materiales no adulterantes similarmente eficaces. Igualmente, se omitirán los plastificantes no volátiles, cargas y otros componentes encontrados a veces en las resinas.

Las proporciones de partículas de carburo de boro y de polímero del tipo fenol-formaldehído irreversiblemente curado en el artículo absorbente de neutrones, serán normalmente de 60 a 80% aproximadamente de las primeras y de 20 a 40 % del segundo, preferiblemente sin otra impureza, tales como agua, disolvente, carga, plastificante, haluro o halógeno, mercurio, plomo y azufre, y en el caso de que estén presentes, su cantidad estará limitada en las gamas anteriormente descritas y por encima de todo se mantendrán en un nivel no superior al 5 % en total. Preferiblemente, las proporciones respectivas serán de 65 a 80% y de 20 a 35 %, siendo las proporciones actualmente más preferidas las de 70% y 30% o 74% y 26% aproximadamente, y esencialmente en ausencia de otros componentes en el absorbedor de neutrones. Dentro de las proporciones descritas, el producto preparado tiene las características físicas deseables para utilizarse en estanterías de almacenaje de material combustible nuclear agotado, cuyas características se describirán más adelante detalladamente. Igualmente, las proporciones descritas de partículas de carburo de boro y resina fenólica permiten una fabricación simple, barata y eficaz según el método de esta invención.

Para fabricar los presentes absorbedores de neutrones, tales como aquellos que tienen formas de placas finas, las partículas de carburo de boro, resina en polvo y resina en estado líquido se mezclan entre sí, se comprimen para formar una placa en "verde" y se cura a un producto final. Pueden emplearse varios ordenes de adición de los tres componentes principales, pero es preferible mezclar las partículas de carburo de boro con la resina en estado sólido hasta que se obtiene una mezcla satisfactoria, la cual tendrá lugar normalmente en el espacio de 1 minuto a 20 minutos, con preferencia 2 a 10 minutos, tras lo cual se puede combinar la resina líquida con dicha mezcla, en un tiempo similar, hasta que la mezcla final tiene una apariencia uniforme. La mezcla puede entonces esparcirse y dejarse secar, para separar parte de la humedad y/o disolvente de la resina en estado líquido, separándose normalmente de 0,5 a 5 % en peso de resina, por ejemplo 1 %, en el espacio de 5 minutos a 1 hora, por ejemplo 20 minutos. Normalmente, la mezcla de resina-carburo de boro en esta etapa, tendrá ciertos grumos con lo que debe tamizarse, frecuentemente con un tamíz de malla 2 a 20, por ejemplo de malla 4. En el caso de que los grumos de agregado sean difíciles de romper, los mismos pueden ser triturados, lo cual parece ser lo más adecuado. Desde luego, durante todo el proceso de fabricación los materiales empleados serán tales que no den lugar a impurezas objeccionables en la mezcla. Así, normalmente, el acero inoxidable, acero y aluminio son los materiales que entrarán en contacto con la mezcla, con los artículos preparados y con los productos intermedios.

A continuación, se tamiza el peso precalculado deseado de mezcla de granos-resina al interior de una cavidad de

molde limpia de la forma deseada, a través de un tamíz con aberturas del tamaño de malla 2 a 10, con preferencia con aberturas de malla 4 a 8, sobre la parte superior de un buzo de fondo, placa de montaje de aluminio y papel satinado, satinado en el lado de la mezcla, y se iguala en la cavidad del molde dejando caer secuencialmente a través de la superficie principal del mismo una pluralidad de mazos graduados. Esta operación compacta suavemente al material en el molde, mientras lo iguala, distribuyendo con ello el carburo de boro y la resina homogéneamente por todo el molde, de modo que cuando la mezcla se comprime tendrá una densidad uniforme y una concentración de B^{10} también uniforme por toda dicha mezcla. Se coloca una hoja de papel satinado sobre la parte superior de la carga igualada, estando el lado satinado contra la carga, y por encima de esta se coloca una placa de montaje superior y un buzo superior, tras lo cual el molde se inserta en una prensa hidráulica y se prensa a una presión de 20 a 500 kg/cm^2 , preferiblemente 35 a 150 kg/cm^2 , durante un tiempo de 1 a 30 segundos aproximadamente, con preferencia 2 a 5 segundos. Después de retirar la prensa de moldeo, se separan del molde los buzos y placas en ambos lados de la mezcla prensada, junto con la mezcla prensada, se separan los buzos y la placa de montaje y se retiran los papales de desprendimiento de la mezcla prensada. A continuación se colocan telas de fibra de vidrio en el artículo moldeado y se vuelven a montar entonces la placa absorbente en verde y las placas de montaje (normalmente aluminio), situándose entre ellas telas de fibra de vidrio. Los conjuntos se insertan entonces en un horno de curado y se cura la resina. El curado puede efectuarse con una pluralidad de juegos de placas de montaje y placas en verde una encima de otra, normalmente 3 a 10,

pero el curado puede realizarse también sin dicho apilamiento.

El curado puede realizarse en un horno a presión, denominado a veces autoclave, pero pueden prepararse también buenas placas absorbentes sin el empleo de presión durante el ciclo de curado. La temperatura de curado es normalmente de 130 a 200°C, con preferencia de 140 a 160°C, y el curado tendrá lugar en 2 a 20 horas, preferiblemente 2 a 10 horas y más preferiblemente 3 a 7 horas. Para obtener los mejores resultados, el horno será calentado gradualmente hasta la temperatura de curado, lo cual facilita la evaporación gradual de cualquier líquido de los artículos en verde antes de alcanzarse la temperatura de curado, ayudando con ello a evitar un reblandecimiento excesivo de la placa en verde y la pérdida de forma de la misma. Un periodo de calentamiento típico es aquel en donde en un periodo de unas 6 horas, preferiblemente 2 a 4 horas, la temperatura se aumenta gradualmente desde la temperatura ambiente (10 a 35°C) hasta la temperatura de curado, por ejemplo 149°C, a cuya temperatura se mantiene la placa en verde durante un periodo de curado, y tras el cual se enfría a temperatura ambiente a una velocidad regular, en el espacio de 1 a 6 horas, preferiblemente 2 a 4 horas, tras lo cual el artículo curado puede extraerse del horno. Cuando se presuriza el horno, la presión puede ser frecuentemente de 2 a 30 kg/cm² aproximadamente, con preferencia de 5 a 10 kg/cm² de presión gaseosa, sin comprimir o sin emplear presión de compactación. En lugar de calentar desde la temperatura ambiente a la temperatura de curado en el periodo establecido antes descrito, y en el caso de que se considere adecuado mejorar el estado físico de la placa en verde antes del curado, puede someterse a calentamiento y secado en el horno a una temperatura de unos 52°C durante 6 a 24 horas

aproximadamente, por ejemplo 24 horas, antes de que dicha temperatura se eleve hasta el nivel de curado.

5 En el proceso aquí descrito, una importante consideración es hacer que la mezcla de carburo de boro-resina sea inicialmente suficientemente fuerte para que se adhiera entre sí durante la compactación y se mantenga en dicho estado durante la separación del molde, y a continuación elevar la temperatura hasta el nivel de curado de manera tal, deseablemente con cierto secado, que cuando se alcance la temperatura de curado, antes de que ocurra el curado, no exista ningún aplastamiento de la placa ni pérdida de su regularidad de forma deseada. Mediante el empleo de presión gaseosa sobre el artículo a curar, puede contrarrestarse cualquier sangrado de resina, tendiendo la presión a mantener cualquier resina licuada en el interior de la placa en verde o sobre la superficie de la misma hasta que es curada (pero debido al contenido relativamente bajo de resina en estado líquido presente, el sangrado no es normalmente un problema). Mediante el empleo de las placas de montaje, con o sin apilamiento de las placas absorbentes a curar, y debido al empleo de la tela de fibra de vidrio o de otros separadores equivalentes entre dichas placas de montaje y las placas absorbentes, se facilita la separación rápida de las placas absorbentes de las placas de montaje, se obtienen buenos curados de placas sin distorsionar, las placas obtenidas son planas y se inhibe el sangrado indeseable de la resina.

20 Aunque los artículos absorbentes de neutrones preparados de acuerdo con el proceso de esta invención pueden tener diversas formas, tales como arcos, cilindros, tubos (incluyendo cilindros y tubos de sección transversal rectangular), normalmente tienen preferiblemente la forma de placas planas

comparativamente finas que pueden ser placas largas o que pueden utilizarse una pluralidad de las mismas a la vez, preferiblemente erigida una en el extremo de la otra, para obtener las propiedades absorbentes de neutrones de una placa más larga. Generalmente, y para obtener una capacidad de absorción de neutrones adecuadamente alta, los artículos tendrán un espesor de 0,2 a 1 cm y las placas de los mismos tendrán un ancho de 10 a 100 veces el espesor y una longitud de 20 a 500 veces dicho espesor. Preferiblemente, el ancho será de 30 a 80 veces el espesor y la longitud será de 100 a 400 veces dicho espesor.

Los artículos absorbentes de neutrones preparados de acuerdo con esta invención son de una densidad deseable, normalmente del orden de 1,2 a 2,3 g/cc aproximadamente, con preferencia de 1,3 a 1,9 gramos/cc, por ejemplo 1,5 gramos/cc. Los artículos son de una resistencia satisfactoria a la degradación debido a la temperatura y debido a cambios de temperatura. Soportan la radiación del combustible nuclear agotado durante periodos de tiempo excepcionalmente largos sin perder sus propiedades deseables. Los artículos están proyectados para que sean suficientemente inertes desde el punto de vista químico en agua de modo que una estantería de almacenaje de combustible agotado en la cual se utilizan pueda continuar funcionando sin incidente alguno en el caso de que se escape el agua al interior de su recipiente de acero inoxidable. Los artículos no se corroen galvanicamente con aluminio y acero inoxidable y son suficientemente flexibles para soportar fenómenos sísmicos de los tipos anteriormente mencionados. Por tanto, los artículos tienen un módulo de ruptura (flexión) que es de al menos 100 kg/cm^2 a temperatura ambiente, 38°C y 149°C , una re-

sistencia al aplastamiento de al menos 750 kg/cm^2 a 38°C y 149°C , un módulo de elasticidad inferior a $3 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ a 38°C y un coeficiente de expansión térmica a 66°C inferior a $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm./cm. }^\circ\text{C}$.

5 Los artículos absorbentes fabricados, cuando se
utilizan en una estantería de almacenaje para combustible
nuclear, como en una disposición similar a la mostrada en las
10 figuras 1-3 de la solicitud de patente de McMurtry et al. an-
teriormente mencionada, están proyectados para proporcionar
una excelente absorción de neutrones de lento movimiento, evi-
tar las reacciones nucleares activas o de fuga y permitir un
aumento en la capacidad de almacenamiento de un estanque con-
vencional para el almacenaje de combustible agotado. El sistema
15 proyectado es uno en donde el medio acuoso del estanque es agua
a un pH ácido o neutro, o bien consiste en una solución acuosa
de un compuesto de boro, tal como una solución acuosa de ácido
bórico o ácido bórico tamponado, que está en contacto con las
varillas del combustible agotado, aunque tales varillas se
mantienen fuera de contacto con las presentes placas absor-
20 bentes de neutrones de carburo de boro-polímero fenólico. En
otras palabras, aunque el combustible agotado se sumerge en
un estanque de agua o de un medio acuoso adecuado y aunque las
placas absorbentes de neutrones están proyectadas para rodearlo,
dichas placas están proyectadas normalmente para ser protegidas
25 por una envoltura metálica sellada o similar contra el contacto
tanto con el medio del estanque como con el combustible agotado.

 Las placas absorbentes fabricadas de acuerdo con
el método de esta invención, se someten a ensayos rigurosos
para asegurarse de que poseen la resistencia deseada a la radia-
30 ción, corrosión galvánica, cambios de temperatura y choques

físicos, procedentes, por ejemplo, de fenómenos sísmicos. Debido a que los compartimentos en los cuales podrían ser utilizadas pueden tener fugas, las placas deberán ser igualmente inertes o sustancialmente inertes en una exposición de
5 larga duración al agua del estanque de almacenamiento, que, por ejemplo, podría tener un pH del orden de 4 a 6 aproximadamente, una concentración en ión cloro de hasta 0,15 partes por millón, una concentración en ión fluoruro de hasta 0,1 ppm, una concentración total en sólidos suspendidos de hasta 1 ppm
10 y un contenido en ácido bórico del orden de 0 a 2.000 ppm de boro. Igualmente, las "placas de veneno" de esta invención deberán ser capaces de funcionar a las temperaturas normales del estanque, las cuales pueden ser de 27 a 93°C aproximadamente, e incluso en el caso de una fuga en el compartimento, deberán ser capaces de funcionar a dicha gama de temperaturas
15 durante periodos de tiempo relativamente largos, los cuales podrían ser de hasta 6 meses o a veces de 1 año. Por otra parte el producto debe ser capaz de soportar una radiación total de 2×10^{11} rads y no deberá corroerse galvanicamente en su empleo y no deberá causar la corrosión de los metales o aleaciones
20 empleadas. A este respecto, mientras el acero inoxidable 304 ó 306 normalmente convencional puede ser utilizado para los elementos estructurales cuando no se contempla la aparición de fenómenos sísmicos, deben utilizarse preferiblemente aceros
25 inoxidables de alta resistencia cuando tales fenómenos sísmicos deben ser tenidos en consideración en el diseño de estanterías de almacenaje a base de los presentes absorbentes de neutrones.

Las ventajas del presente método con respecto a los métodos de la técnica anterior, particularmente al de la
30 solicitud de McMurtry et al. anteriormente indicada (que parece

ser la técnica anterior más relacionada), son principalmente con respecto a la eliminación de etapas de procesado y obtención de un producto útil que puede ser superior en algunas características. Los absorbentes de neutrones fabricados por el presente método son de una forma tan regular como los fabricados por el proceso en dos etapas de la solicitud de McMurtry et al. y poseen características de comportamiento similares (si bien el módulo de ruptura puede a veces ser inferior, estando dentro de las especificaciones aquí ofrecidas) pero pueden ser superiores en el mantenimiento de sus propiedades físicas deseadas cuando se sumergen en medios acuosos. En la práctica de la presente invención, utilizando una mezcla de sólido particulado y resina líquida, puede formularse inicialmente la cantidad total deseada de resina con las partículas de carburo de boro sin destruir la integridad del artículo en verde compactado y sin un sangrado excesivo durante el curado y durante el secado o calentamiento preliminar a dicho curado. Igualmente, el artículo fabricado es satisfactoriamente curado y las partículas de carburo de boro se mantienen hermeticamente entre sí por la matriz de resina. El método de la invención evita algunas operaciones de tamizado, el curado o impregnación preliminares y también evita el empleo de una pluralidad de hornos, un tanque de impregnación y la aplicación de vacío. Representa por tanto un avance significativo en la técnica de la fabricación eficaz y económica de placas y artículos absorbentes exactamente reproducibles. Permite la fabricación de absorbentes de neutrones resistentes a la radiación con una capacidad elevada y uniforme, y que pueden ser empleados para aumentar significativamente la capacidad de almacenamiento de los combustibles nucleares agotados de reactores de agua a presión y

de reactores de agua hirviendo, normalmente en forma de varillas. Los absorbentes fabricados pueden ser de longitudes superiores a los descritos en la solicitud de McMurtry. et al., por ejemplo 0,8 a 1,2 metros, de manera que se necesitan menos juntas entre las placas cuando estas últimas se apilan una encima de la otra para formar una pared absorbente continua de gran longitud. Dichos efectos deseables pueden obtenerse empleando una variedad de las resinas fenólicas, en combinación, alguna de las cuales puede ser de una sola etapa y otras pueden ser de dos etapas, siendo también posible el empleo de mezclas de ambas.

Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan la invención. Tanto en los ejemplos como en esta memoria todas las partes se indican en peso y todas las temperaturas se ofrecen en grados centígrados, a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

Se mezclan a temperatura ambiente (25°C) durante 5 minutos, 1.700 gramos de polvo de carburo de boro y 484 gramos de resina Ashland Arofone PDW-877, para producir una mezcla homogénea. El polvo de carburo de boro consiste en uno que previamente ha sido lavado con agua caliente y/u otros disolventes adecuados, por ejemplo, metanol, etanol, etc., para reducir el contenido en óxido bórico y cualquier contenido en ácido bórico del mismo a un valor inferior a 0,5 % (realmente 0,16 % de óxido bórico y/o ácido bórico, como óxido bórico. El polvo tiene un análisis de 75,5 % de boro y 97,5 % de boro más carbono (del carburo de boro) y el análisis isotópico es de 18,3 % en peso de B¹⁰ y 81,7 % de B¹¹. Las partículas de carburo de boro contienen menos de 2 % de hierro (en realidad 1,13 %) y menos de 0,05 % de cada uno de los elementos: halógeno, mercurio, plomo, azufre. La distribución del tamaño de par-

tícula es de 0 % sobre un tamíz de malla 35, 0,4 % sobre la malla 60, 41,3 % sobre la malla 120 y 58,3 % a través de la malla 120, pasando menos del 15 % a través de la malla 325. La resina PDW-877 (denominada a veces polvo 877) es una resina fenólica de dos etapas con un contenido en sólidos del 90 % aproximadamente (basado en el polímero reticulado final) y que tiene un peso molecular promedio de 6.000 a 7.000, una distribución del tamaño de partícula tal que el 98 % o más pasa a través de un tamíz de malla 200 y contiene aproximadamente 9 % de HMT. EL componente resinoso puede ser un producto de condensación de fenol o trimetilolfenol con formaldehído. A continuación, y en un periodo adicional de 5 minutos, se mezclan con la premezcla 264 gramos de resina Ashland Arotap 358-W-70. La resina líquida Arotap, que tiene una viscosidad de 200 a 500 centipoises a 25°C, un peso molecular de 200 a 500 y una tolerancia al agua de 1.000 % aproximadamente, es principalmente (más del 80%) un producto de condensación de trimetilolfenol y formaldehído y contiene aproximadamente 82 % de dímero, 4 % de monómero, 2 % de trimetilolfenol, 4% de formaldehído y 8 % de agua. En las modalidades preferidas de la invención, las resinas contienen menos de 0,01 % de cada uno de los siguientes elementos: halógeno, mercurio, plomo y azufre.

Terminado el mezclado, el cual se efectúa en un mezclador de acero adecuado, y después de permitir un reposo durante 1 hora aproximadamente, la mezcla se tamiza a continuación a través de un tamíz de malla 4 y se disgrega cualquier grumo presente en la misma. Sin secar adicionalmente en esta etapa, la mezcla se moldea para producir una placa absorbente.

Los moldes empleados comprenden cuatro lados de acero endurecido en caja (acero para matrices de frenos) con púas y aterrajados en las cuatro esquinas para formar un recinto, buzos superior e inferior idénticos de 2,5 cm de espesor aproximadamente hechos de aluminio T-61 y placas de montaje de herramientas y plantillas, superior e inferior, de 1,2 cm de espesor, cada una de ellas con un peso de 1 kg aproximadamente. Los moldes, que previamente habían sido usados, se preparan por limpieza de sus superficies interiores e inserciones del buzo de fondo, placa de montaje inferior sobre la parte superior del buzo y una pieza de papel satinado, con el lado satinado sobre la placa de montaje. Se llena el molde con una carga pesada (625 gramos) de la mezcla de partículas de carburo de boro-resina y se iguala en la cavidad del molde por medio de una serie de mazos graduados, cuyas dimensiones son tales que sean capaces de producir un igualamiento desde un espesor de 11 cm aproximadamente a un espesor deseado de 8 mm de mezcla, con etapas cada 0,8 cm aproximadamente. Se aplica una fuerza especial para asegurarse de que el molde se llena en sus extremos al objeto de mantener la uniformidad de la distribución del carburo de boro por todo el molde. Así, los mazos se empujan inicialmente hacia los extremos y luego se mueven hacia las partes más centrales de los moldes, empléandose secuencialmente de manera que cada mazo iguale adicionalmente la mezcla en el molde. Se coloca luego una pieza de papel satinado sobre la parte superior de la carga igualada, con el lado satinado hacia abajo, y se insertan la placa de montaje superior y el buzo superior, ambos de aluminio.

El molde se coloca entonces en una prensa hidráulica y se prensa la mezcla de polvo-resina. El tamaño de la pla

ca en "verde" producida es de aproximadamente 15 cm por 79,2 cm por 3,4 mm y su densidad es de 1,5 g/cc aproximadamente. La presión usada es de unos 143 kg/cm² y se mantiene durante tres segundos. La presión puede variarse en tanto en cuanto se obtengan el espesor y la densidad deseadas del artículo en "verde" inicial. Terminado el prensado, el molde se separa de la prensa y en una estación sin carga, y mediante un pistón y un dispositivo, se fuerzan los buzos, placas de montaje y mezcla prensada hacia arriba y a través de la cavidad del molde. Los buzos, placas de montaje y papeles satinados se separan luego y la mezcla prensada, en forma de un artículo en "verde", se coloca entre placas de montaje y capas intermedias de tela de fibra de vidrio y se cura. El curado se efectúa por calentamiento desde temperatura ambiente a 149°C gradualmente y regularmente durante un periodo de tres, mantenimiento a 149°C durante 4 horas y enfriamiento a temperatura ambiente a una velocidad uniforme durante tres horas. Después del curado, el peso de las placas es de 604 gramos y sus dimensiones son esencialmente las mismas que después de prensarse a una forma de placa en "verde".

Las placas acabadas tienen un 72% de partículas de carburo de boro y un 28% de polímero fenólico. Cuando se ensayan, se encuentra que tienen un módulo de rotura (flexional) de al menos 100 kg/cm² a temperatura ambiente, 38°C y 149°C (163 kg/cm² a 25°C), una resistencia al aplastamiento de al menos 750 kg/cm² a 38°C y 149°C, un módulo de elasticidad inferior a 3×10^5 kg/cm² a 38°C ($0,77 \times 10^5$ kg/cm² a 25°C) y un coeficiente de expansión térmica a 66°C inferior a $1,5 \times 10^{-5}$ cm/cm.°C. Las placas absorbentes de neutrones producidas son de una resistencia satisfactoria a la degradación debida a la temperatura y cambios de temperatura como los que pueden encontrarse

en su empleo normal como absorbedores de neutrones, tal como en estanterías para combustibles nucleares agotados. Las mismas están proyectadas para soportar la radiación de combustible nuclear agotado durante largos periodos de tiempo sin pérdida de las propiedades deseables y, similarmente, están proyectadas para que sean suficientemente inertes químicamente en agua, de manera que una estantería de almacenaje de combustible agotado pueda continuar funcionando sin incidentes adversos en el caso de que se produzca una fuga de agua al interior de un recipiente de acero inoxidable o de otro metal adecuado en el cual se contiene dicha estantería. Las placas no se corroen galvanicamente y son suficientemente flexibles, cuando se instalan en una estantería de combustible nuclear agotado, para sobrevivir a fenómenos sísmicos de los tipos anteriormente citados.

Quando se efectua un experimento similar con un peso de carga de 600 gramos en lugar de 625 gramos, se obtiene un producto similar, con características físicas y químicas similares, aunque 0,1 mm aproximadamente más fino. Analogamente, cuando se varían las proporciones y componentes, como se describe en la especificación anterior, pueden producirse absorbentes de neutrones a base de carburo de boro-resina de utilidad mientras se varían las condiciones de procesado tal y como anteriormente se ha indicado. Sin embargo, deberán tenerse las debidas precauciones a la hora de seleccionar el tipo y cantidad de resina en estado líquido empleada para asegurar que se mezcle satisfactoriamente con la resina en polvo y partículas de carburo de boro, para producir una mezcla trabajable que sea capaz de igualarse en el molde y prensarse a una placa de distribución uniforme de B^{10} (o a otra forma deseada).

EJEMPLO 2

5 Siguiendo un procedimiento similar al descrito
en el ejemplo 1 pero efectuando un secado adicional antes del
curado y con un ciclo de curado algo más largo (9 horas) y
presiones de compactación diferentes, se prensan 69 partes en
10 peso de las partículas de carburo de boro descritas, 20,4 partes
de resina fenólica en polvo Ashland No. 877 (Arofene 877)
y 10,6 partes de resina en estado líquido Arotap 352-W-70, para
formar placas similares a las del ejemplo 1, las cuales se en-
sayan con respecto al módulo de rotura y resistencia a la
tracción. Usando una presión de compactación de 148 kg/cm^2 , el
módulo de rotura es de 352 kg/cm^2 y el módulo elástico es de
 73.000 kg/cm^2 , y con una presión de compactación de 296 kg/cm^2 ,
15 las anteriores cifras se aumentan a 400 kg/cm^2 y 86.000 kg/cm^2 ,
respectivamente. Modificando la presión de compactación y va-
riando las proporciones y tipos de componentes, principalmente
a la composición de resina, dentro de las enseñanzas anterior-
es, pueden variarse también las propiedades físicas. En este
ejemplo y en el ejemplo 1, la resistencia al aplastamiento y
20 el coeficiente de expansión térmica se encuentran también den-
tro de las gamas anteriormente mencionadas en esta memoria.

EJEMPLO 3

25 Siguiendo el método del ejemplo 2, se mezclan
65 partes de polvo de carburo de boro, 20 partes de la resina
en polvo y 12,9 partes de la resina en estado líquido y la
mezcla se prensa a 148 kg/cm^2 . Las placas producidas se almace-
nan en agua durante 1 semana a una temperatura de 93°C , tras
lo cual se ensayan, resultando tener un módulo de rotura de
 233 kg/cm^2 y un módulo elástico de 24.000 kg/cm^2 . Las otras
30 características físicas requeridas son igualmente satisfactorias.

EJEMPLO 4

5 Se preparan placas de ensayo en laboratorio mediante el mismo método esencialmente que el descrito en los ejemplos 2 y 3, empleando 71 partes del polvo de carburo de boro, 9,2 partes de resina en estado líquido PA-149 de Polymer Applications, Inc. y 19,8 partes de resina en polvo PA-108 de Polymer Applications, Inc., obteniéndose placas satisfactorias con las características físicas mencionadas dentro de las especificaciones ya citadas.

10 Pueden efectuarse variaciones en los procedimientos de las anteriores descripciones, con respecto a las proporciones de componentes, temperaturas, presiones y tiempos, obteniéndose aun artículos absorbentes de neutrones de utilidad. El contenido en humedad en las mezclas de resina empleadas será
15 normalmente de 0,5 a 5 partes, con preferencia de 1 a 5 partes y más preferiblemente de 1 a 2 partes por 30 partes de mezcla de resina y las placas producidas tendrán normalmente un contenido en B¹⁰ de 8 o 8,5 a 11,5 %.

20 Las principales ventajas obtenidas mediante la práctica de esta invención incluyen un procesado más rápido y simple, el cual es menos costoso, y la producción de un producto más utilizable y normalizado debido a que existen menos roturas de las placas a causa de una menor manipulación y de operaciones de procesado menos perjudiciales.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de curado en una sola etapa para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones, especialmente en forma de placas; caracterizado porque comprende curar irreversiblemente, a temperatura elevada, una mezcla, en forma de un artículo de la configuración deseada, constituida por partículas de carburo de boro, resina fenólica curable en estado líquido y resina fenólica curable en estado sólido y particulado, para aglomerar las partículas de carburo de boro por el polímero fenólico irreversiblemente curado y para obtener un mayor contenido de polímero fenólico curado en el artículo que aquél que puede obtenerse por un curado en sola etapa efectuado sin mantener la mezcla bajo presión de compactación cuando la totalidad de la resina fenólica curable usada se encuentra en estado líquido.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque;

20 - las partículas de carburo de boro son de un tamaño de partícula tal que prácticamente todas ellas pasan a través de un tamiz del No. 20, normas americanas;

- las proporciones del total de resinas fenólicas y partículas de carburo de boro son tales que el contenido en B¹⁰ de los artículos es de al menos 6%;

25 - la proporción de resina fenólica en estado líquido a resina fenólica en estado sólido en la mezcla curable de las mismas con las partículas de carburo de boro, es del orden de 1:0,5 a 1:4;

- las resinas son del tipo fenol-formaldehído de una y/o de dos etapas, capaces de curarse irreversiblemente por calor

a una temperatura en la gama de 130 a 200°C; y

- el curado se efectua a una temperatura comprendida en dicha gama.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque:

- las partículas de carburo de boro son sustancialmente todas ellas de un tamaño tal que pasan a través de un tamiz del No. 35, normas americanas y contienen al menos 12% de B^{10} ;

- las proporciones de partículas de carburo de boro a resina fenólica total, son de 60 a 80 partes de partículas de carburo de boro por 20 a 40 partes de resina;

- las resinas se emplean en combinación con 1 a 5 partes de un medio acuoso;

- la mezcla de partículas de carburo de boro, resina del tipo fenol-formaldehido y medio acuoso, se compacta a una placa del espesor y densidad deseados, a una presión de 20 a 500 kg/cm² aproximadamente; y

- el curado se efectua a una temperatura de 130 a 200°C durante un periodo de 2 a 20 horas aproximadamente, para producir placas con una densidad de 1,6 a 2,3 g/cc conteniendo de 8,5 a 11,5% de B^{10} .

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque:

- las placas absorbentes de neutrones contienen solamente partículas de carburo de boro y resinas del tipo fenol-formaldehido;

- las partículas de carburo de boro no contienen más de 2% de hierro y no más de 0,5% de B_2O_3 ;

- la resina del tipo fenol-formaldehido en estado líquido

consiste en más de 50% de resina de trimetilolfenol y es de un peso molecular de 200 a 1.000;

5 - la resina de fenol-formaldehído en estado sólido y particulado es de un peso molecular de 1.200 a 10.000 y constituye del 50 al 90% del total de resinas de tipo fenol-formaldehído en estado sólido y estado líquido;

- las resinas curables del tipo fenol-formaldehído son resoles sustancialmente libres de halógenos, plomo, mercurio y azufre;

10 - el polímero irreversiblemente curado está sustancialmente libre de halógenos, plomo, mercurio, azufre, cargas, plastificantes y disolventes;

15 - al menos el 95% de las partículas de carburo de boro pasan a través de un tamiz del No. 60, normas americanas, y al menos el 60% de tales partículas pasan a través de un tamiz del No. 120, normas americanas;

- la compactación se efectúa a una presión de 35 a 150 kg/cm² aproximadamente, durante un periodo de 2 a 5 segundos aproximadamente; y

20 - después de liberar la presión de compactación, se efectúa el curado en un periodo de 2 a 10 horas, a una temperatura de 140 a 160°C.

25 5.- Procedimiento de curado en una sola etapa para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, --1 DIC. 1970

THE CARBORUNDUM COMPANY.

J. M. GONZALEZ ARCEO Y PARRAS
c. o. Firmado J. Suarez Diaz

