

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la descripción y que se acompaña el presente formulario.

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	576497	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	8 DIC. 1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
866.102	30 de diciembre de 1.977	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G21C	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE CURADO EN UNA SOLA ETAPA PARA LA PRODUCCION 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)

Dean Paul Owens.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la producción de artículos absorbentes de neutrones. Mas particularmente, se relaciona con la producción de tales artículos, preferiblemente en forma de placas, mezclando partículas de carburo de boro, con o sin partículas diluyentes adicionales, una resina fenólica normalmente sólida, particula  
5 da (o en polvo), curable, y un líquido que vaporiza a la temperatura de curado o por debajo de la misma, y curando entonces dicha mezcla a una temperatura elevada. Los productos obtenidos por el procedimiento de la invención son de utilidad como  
10 absorbentes de neutrones que pueden ser incluidos en estructuras y conjuntos absorbentes de neutrones, tales como estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado.

Tal y como se describe en una solicitud de patente americana de McMurtry, Naum, Owens y Hortman, titulada Artículo  
15 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 un estanque en donde se almacena combustible nuclear agotado, y también para aumentar su capacidad, consiste en utilizar es-  
20 tanterías 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  
25 un método de dos etapas 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.

30 En la solicitud de patente USA No. de serie 856.378,

de Roger S. Storm, presentada el 1 de diciembre de 1.977, titulada "Un método de curado en una sola etapa para la producción de placas absorbentes de neutrones", se describe un método mejorado para la producción de absorbentes de neutrones, utilizando solo una etapa para la incorporación de la resina polimérica en la mezcla a curar, en lugar de las dos etapas del método de McMurtry et al. Ahora, se ha efectuado otro avance en el método de producción de tales artículos, como resultado del cual se simplifica el método y el producto es más uniforme. Dicho método es aplicable especialmente a la producción de artículos absorbentes de neutrones basados esencialmente en partículas de carburo de boro y polímero fenólico, pero es también de utilidad en la producción de artículos similares de una capacidad absorbente de neutrones intencionadamente menor, en los cuales las partículas de carburo de boro se "diluyen" con otros materiales en polvo, cuyos artículos se describen en una solicitud de patente USA de Naum, Owens y Doohar, titulada "artículo absorbente de neutrones", presentada el mismo día que esta solicitud.

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 las solicitudes de patente antes citadas, 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, 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 (y cualquier partícula diluyente que pueda estar presente), 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 combustible 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. Por adición del diluyente, 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 ambos métodos de dos etapas y de una etapa descritos en las citadas solicitudes de patente de McMurtry et al. y de Storm, se traducen en la producción de absorbentes de neutrones satisfactorios, que reúnen los requerimientos antes indicados, el método de dos etapas implica un mayor procesado y consecuentemente un mayor costo que el método de una etapa. También, el mayor procesado implicado se traduce frecuentemente en una rotura superior de los artículos en su manipulación, causando el aumento de los gastos de procesado. En consecuen-

cia, el método de una etapa de Storm representa un avance significativo en las técnicas de fabricación. Sin embargo, dicho método de una sola etapa requiere de hecho el mezclado de los componentes particulados, incluyendo la resina particulada (o en polvo) sólida, con resina en estado líquido, produciendo dicho mezclado algunas veces aglomerados grumosos debido a la alta viscosidad del líquido y alguna dificultad experimentada en la distribución homogénea del mismo por toda la proporción normalmente superior de material sólido, es decir el polvo de resina en estado sólido y las partículas de carburo de boro. Debido a dicha formación de grumos y al insuficiente contacto de los materiales particulados con la resina líquida, que sirve también de aglutinante, para obtener una distribución uniforme de las partículas de carburo de boro por toda la resina, los grumos, cuando estén presentes, han de ser rotos, tal como por tamizado, pero dicha operación podría traducirse en una adherencia de la resina líquida al tamiz y, en conjunto, sería más difícil de efectuar que el tamizado normal del método anterior de dos etapas. Si los grumos producidos no son disgregados y si después de haberse casificado o reducido en tamaño no son suficientemente dispersados en el resto de la composición a moldear y curar, podrían aparecer irregularidades en el producto, conduciendo a una capacidad absorbente de neutrones desigual y también, algunas veces, a fallos prematuros de tales artículos en su uso.

El presente método tiene las ventajas de un proceso de una sola etapa, de fácil realización, y utiliza solamente un tipo de resina (si se desea) en un solo estado físico (sólido particulado), el procesado es fácil y produce un artículo absorbente de neutrones en el cual las partículas de carburo de boro

(posiblemente con la presencia igualmente de partículas diluyentes) se distribuyen homogéneamente por todo el mismo. La mezcla de la composición, antes del prensado y curado, es simple y se requiere poco o ningún tamizado, teniendo los productos  
5 finales las características deseadas anteriormente mencionadas (y otras que mas adelante se citarán). De acuerdo con esta invención, el método de curado en una sola etapa para la producción de un artículo absorbente de neutrones, comprende curar irreversiblemente, en forma del artículo deseado, una mezcla  
10 de partículas de carburo de boro, resina fenólica curable en estado sólido particulado y una proporción menor de un medio líquido que hierve a una temperatura inferior a 200°C, a una temperatura elevada, para lograr la aglomeración del polímero fenólico irreversiblemente curado a las partículas de carburo de boro y producir el artículo absorbente de neutrones en  
15 la forma deseada. Para producir, por el presente método, los artículos absorbentes de neutrones "diluidos" de la solicitud de Naum et al. antes citada, una proporción de las partículas de carburo de boro de la composición de carburo de boro-polímero fenólico puede reemplazarse, en una etapa de mezclado inicial adecuada, por partículas diluyentes, tales como aquellas  
20 de carburo de silicio, alúmina, sílice, grafito y/o carbono amorfo.

El carburo de boro empleado deberá estar en forma  
25 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  
30 artículo y obtención de un contenido de carburo de boro unifor-

mamente 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 y/o 400 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 se ha sugerido que materiales tales como carburo de silicio, alúmina, sílice, grafito y carbón pueden sustituir parcialmente al carburo de boro en los absorbentes de neutrones con una capacidad absorbente inferior a la de aquellos que contienen cantidades totales similares de  $B_4C$  sólo, sin pérdida de tales propiedades absorbentes inferiores y sin deterioración de las propiedades físicas del artículo producido, pudiéndose producir dichos artícu

Los de menor capacidad absorbente de neutrones por el método de esta invención.

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 absorbentes 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 %, e incluso por debajo de 0,2 %. 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 isotópica 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  $B_4C$  (boro y carbono en combinación ideal) 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 absorbente 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), para lograr las mejores características de absorción, será de al menos 12 %, con preferencia de al menos 14 % (14,3 %  $B^{10}$  en  $B_4C$  puro). Para mantener la pureza del artículo de carburo de boro-polímero fenólico o diluido, 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.

5 Cuando se emplean materiales diluyentes o de carga en los presentes artículos para disminuir las actividades absorbentes de neutrones de los mismos, los materiales usados serán tales que resulten compatibles con los otros componentes del artículo, principalmente las partículas de carburo de boro y la resina fenólica, y que sean capaces de soportar las condiciones de uno de los mismos. Así, los "diluyentes" serán normalmente sólidos particulados inertes que sean insolubles en agua y medios acuosos a los cuales podría exponerse, durante su uso, el artículo absorbente de neutrones. Dichos materiales deberán ser resistentes al calor, químicamente inertes sustancialmente y con un coeficiente de expansión térmica comparativamente bajo. En general, estas necesidades son mejor satisfechas por materiales inorgánicos tales como carbono y sus compuestos, tales como carburos y óxidos, y los diluyentes y cargas más preferidas son carburo de silicio, alúmina, sílice, grafito y carbono amorfo, aunque pueden usarse mezclas de dos componentes y de más componentes de tales materiales. Normalmente, los materiales a usar deberán ser anhidros, si bien pueden contener pequeñas proporciones, tal como de 0,5 a 3 %, por ejemplo, 1 % de humedad, pero pueden usarse los hidratos si el contenido en agua de los mismos es satisfactoriamente volatilizado durante el curado del polímero fenólico de los presentes artículos a temperatura elevada. Normalmente, los diluyentes usados estarán en forma particulada y sus polvos serán de un tamaño de partícula similar al de las partículas de carburo de boro anteriormente descrito. Si bien se prefieren en general dichos tamaños de partícula, dentro del alcance de esta invención reside también la utilización de cargas más finamente divididas, a condición no obstante de que los tamaños de partícula

10

15

20

25

30

las no sean tan pequeños que causen una formación de polvo excesiva. De este modo, mientras que una cantidad tan grande como del 95 % o mas de las partículas diluyentes pueden pasar por un tamiz de malla 200, se preferirá normalmente que hasta el 50 % de las partículas, con preferencia menos del 25 % y mas preferiblemente menos del 15 %, pase a través de un tamiz del No. 325. Aunque los tamaños de partícula dentro de las gamas indicadas proporcionan absorbentes de neutrones satisfactorios, se obtienen los mejores resultados, con mayores resistencias y propiedades físicas estables y mejoradas, por ejemplo, resistencia a la flexión, bajo las condiciones de uso, cuando los tamaños de partícula (de los diluyentes) son similares a los tamaños de las partículas de carburo de boro (en la misma gama especificada). Con respecto a las impurezas, y como ya se ha citado, tanto las partículas de carburo de boro como las partículas diluyentes deberán tener bajos contenidos, y acaso ninguno, de  $B_2O_3$ , hierro, halógeno, mercurio, plomo y azufre y sus compuestos. Aunque es conveniente que cada componente de la presente composición tenga menos cantidad de tales impurezas que las proporciones particulares dadas con respecto al carburo de boro y la resina, se considera como factor importante el contenido total de tales materiales y siempre y cuando que el contenido total se mantenga dentro de las normas, podrán tolerarse variaciones en los contenidos en impurezas de los componentes.

El polímero fenólico sólido, irreversiblemente curado, y curado a una matriz continua alrededor de las partículas de carburo de boro (o partículas de carburo de boro mas partículas diluyentes) en los artículos absorbentes de neutrones, es un polímero fabricado a partir de una resina fenólica en es

tado sólido a temperaturas normales, por ejemplo, temperatura ambiente, 20-25°C. 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 aldehidos, 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-aldehido es esencialmente fenol sustituido en su totalidad, puede estar también presente algo de fenol, por ejemplo 5 a 50 %. Al objeto de facilitar expresiones, los términos "resinas de tipo fenólico", "resinas de tipo fenol-aldehido" y "resinas de tipo fenol-formaldehido" 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-formaldehido y por las resinas de trimetilolfenol-formaldehido, cuando se utilizan para producir polímeros termoendurecibles en combinación con partículas de carburo de boro (mas diluyente), 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 trimetilol-fenoles, 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 alquilol 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 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 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 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 mismas una fuente de aldehído, 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.

La resina en estado sólido usada es de un peso molecular suficiente para que la resina sea sólida. Generalmente, el peso molecular de la resina será de 1.200 a 10.000, preferiblemente 5.000 a 8.000 y mas preferiblemente de 6.000 a 7.000, por ejemplo 6.500. La resina puede tener una pequeña proporción de agua presente, normalmente adsorbida en la misma, y normalmente en una cantidad inferior al 3 % de la resina total o de peso de resina mas donador de formaldehído. Si la resina es un resol, contiene ya suficiente formaldehído para un curado por reticulación completo, pero si es una resina novolaca o de dos etapas puede tener con la misma un donante de formaldehído, tal como hexametilentetramina, en cantidad suficiente para reticular la resina a una polimerización irreversible (termoendurecible). La cantidad de agente reticulante puede variar, pero normalmente será suficiente de 0,02 a 0,2 partes por parte de resina. Para evitar la producción de amoniaco durante el curado, pueden usarse donantes de formaldehído libres de nitrógeno, tales como para-aldehído, o puede mezclarse una resina de dos etapas con una resina de una etapa que contiene un exceso de formaldehído combinado y sin combinar. Normalmente, los tamaños de partícula de las resinas en estado sólido, de dos etapas o de una etapa, empleadas, será inferior a la malla 140, serie de tamices americanos, y con preferencia mas del 95 % será de un tamaño de partícula inferior a la malla 200, para promover el

fácil mezclado con las partículas de carburo de boro y para promover la dispersión uniforme de la resina y tales partículas.

5 El medio líquido usado, cuya función es favorecer la aglomeración temporal de la resina en polvo a las partículas de carburo de boro (cuando se mencionan las partículas de carburo de boro, debe considerarse que, en lugar de las mismas, pueden usarse mezclas de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes, tales como aquellas de los tipos anteriormente indicados), puede ser cualquier líquido adecuado que pueda volatilizarse de la mezcla de curado a una temperatura inferior a la de curado. Debido a que la temperatura de curado es normalmente inferior a unos 200°C, es muy preferible que el medio líquido esté compuesto de materiales que pueden ser volatili-  
10 zados o hervidos a una temperatura inferior a 200°C. Mas preferiblemente se emplea agua entre todos los materiales adecuados, pero también pueden usarse soluciones acuosas e incluso dispersiones de otros materiales descomponibles o reactivos, volatilizables. De este modo, pueden usarse líquidos alcohólicos acuosos, tales como mezclas de agua y etanol, agua y metanol, agua e isopropanol. Puede ser conveniente usar soluciones  
15 acuosas de formaldehído o de hexametilentetramina. Adicionalmente, puede estar presente fenol en solución acuosa o alcohólica acuosa. En lugar de usar soluciones acuosas de alcohol, los alcoholes y otros disolventes pueden usarse solos, pero  
20 generalmente no es preferible debido a la necesidad costosa de recuperar los disolventes y a los peligros de inflamabilidad. Cuando se usa agua, la misma se empleará preferentemente sola o constituirá una proporción principal de cualquier líquido mezclado, con preferencia de 50 a 95 % del mismo, mas preferiblemente de 70 a 95 % del mismo. Con frecuencia, deberán to-  
25  
30

marse las debidas precauciones para que el agua usada sea pura (prefiriéndose agua desionizada o destilada) al objeto de no añadir impurezas indeseables al producto final.

5 El contenido en humedad o líquido del artículo a curar es normalmente de 1 a 12 %, con preferencia de 2 a 5 % y mas preferiblemente de 3 a 4 %, y el contenido en humedad de la mezcla puede ajustarse consecuentemente (y en consecuencia puede ajustarse el secado antes del prensado y también antes del curado). Por ejemplo, se puede añadir de 3 a 8 ó 4 a 5 partes  
10 de agua a 100 partes de mezcla de partículas absorbentes-resina.

Entre los materiales de resina fenólica útiles que pueden ser utilizados en forma particulada, que es actualmente la más preferida, se encuentra Arofene-877, fabricado por  
15 Ashland Chemical Company pero pueden emplearse otras resinas, tales como Arofenes 7214; 6745; 6753; 6781; 24780; 85678; 877LF y 890LF; 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  
20 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 eta-  
25 pas con otras fuentes de aldehído incluídas y aquellas dependientes de la adición de aldehído.

Aunque se prefieren las resinas mencionadas, puede emplearse también una variedad de otras resinas de tipo fenólico equivalentes, especialmente fenol-formaldehídos, de otros  
30 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.

5 A este respecto es importante que las resinas elegidas del grupo descrito, se hagan suficientemente adherentes por el líquido usado en la obtención de la mezcla humectada, de modo que el artículo prensado en verde producido tenga propiedades de retención de forma, sin gotear, mientras se calienta a la temperatura de curado.

10 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 hierro y 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  
15 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 hierro y  $B_2O_3$ ), 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  
20 impurezas, el fenol y aldehído 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  
25  
30

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, siendo preferiblemente el total de 100 %. No deberán estar presentes otras impurezas, 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% ó 74 % y 26 % aproximadamente, y esencialmente en ausencia de otros componentes en el absorbedor de neutrones, (el agua se volatiliza sustancialmente en su totalidad durante el curado). 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 y resina en polvo se mezclan entre sí, tras lo cual se aplica humedad a la superficie de la mezcla por pulverización, goteo u otro medio adecuado para obtener el mejor contacto con todas las partículas y la mezcla humedecida se comprime para formar una placa en "verde" y se cura a un producto final. Pueden emplearse varios órdenes de adición de los tres componentes principales, y a veces la humedad puede añadirse a las partículas de carburo de boro y/o resina en polvo antes de su mezclado, pero es preferible mezclar las partículas de carburo de boro (durante la mezcla con diluyente) 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 añade humedad y se mezclan con el conjunto.

Preferiblemente, mientras se efectúa la adición de humedad u otro líquido, el mezclado de las partículas de carburo de boro y resina en polvo se continúa durante un período de tiempo similar al del mezclado inicial de los materiales particulados. Para evitar la producción de un producto heterogéneamente moldeado, puede ser conveniente tamizar inicialmente el polvo de resina a través de un tamiz fino, tal como de malla 200, con preferencia del No. 230, según normas americanas.

Una vez 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 (si se usa disolvente con el agua aplicada), separándose normalmente de 0,5 a 3 % en peso de resina, por ejemplo 1 %, en el espacio de 5 minutos a 1 hora, por ejemplo 20 minutos. La etapa de secado pue-

de omitirse con frecuencia en el caso de que el contenido en humedad de la mezcla sea suficientemente bajo, por ejemplo 2 a 5 %. Normalmente, la mezcla de resina-carburo de boro en esta etapa será homogénea pero tendrá ciertos grumos con lo que debe tamizarse, frecuentemente con un tamiz de malla 4 a 40, por ejemplo de malla 10. 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, aluminio y plásticos poliméricos son los materiales que entrarán en contacto con los componentes con la mezcla, con los artículos en verde y con los productos finales.

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 tamiz con aberturas del tamaño de malla 4 a 20, con preferencia con aberturas de malla 6 a 14, 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 (pueden usarse también otros preparadores distintos al papel satinado, por ejemplo, papel, tela, etc). 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<sup>10</sup> 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<sup>2</sup>, preferiblemente 35 a 150 kg/cm<sup>2</sup>, 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 papeles 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, usándose solamente una placa de montaje inferior por cada placa en verde. Igualmente, debido a que las presentes mezclas no son objetivamente viscosas, puede omitirse el uso de las telas de fibra de vidrio y, en algunos casos, puede omitirse el uso del papel satinado durante el prensado, al menos para la porción de la mezcla en contacto con la placa de montaje inferior, mantenida en su sitio durante el curado.

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 período de calentamiento típico es aquel en donde en un período de 1 a 5 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 período 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/cm<sup>2</sup> aproximadamente, con preferencia de 5 a 10 kg/cm<sup>2</sup> 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 período 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 40 a 60°C, por ejemplo, 52°C durante 6 a 48 horas aproximadamente, por ejemplo 24 horas, antes de que dicha temperatura se eleve hasta el nivel de curado.

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 duran

te 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 a la ausencia de resina en estado líquido, el sangrado no es normalmente un problema. Debido a que existe poco sangrado de resina del artículo a curar, el absorbente de neutrones finalmente curado puede separarse fácilmente de la placa de montaje inferior o de la tela de fibra de vidrio, obteniéndose curados de artículos sin distorsionar que, cuando tienen una forma de placa, son de una lisura regular. Cuando se modifican las formas de los artículos absorbentes de neutrones, las placas de montaje se conformarán en consecuencia para su apareamiento con los artículos. 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 erigidas 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.

5                    Los artículos absorbentes de neutrones preparados de acuerdo con esta invención son de una densidad deseable, normalmente del orden de 1,2 a 2,8 g/cc aproximadamente, con preferencia de 1,3 a 2 gramos/cc, por ejemplo 1,6 gramos/cc. Los artículos son de una resistencia satisfactoria a la degra-  
10                    dación debido a la temperatura y debido a cambios de temperatura. Soportan la radiación del combustible nuclear agotado durante períodos de tiempo excepcionalmente largos sin perder sus propiedades deseables. Los artículos están proyectados para que sean suficientemente inertes desde el punto de vista  
15                    químico en agua de modo que una estantería de almacenaje de combustible agotado en la cual se utilizan pueda continuar fun-  
                         cionando sin incidente alguno en el caso de que se escape el agua al interior de su recipiente de acero inoxidable. Los ar-  
20                    tículos no se corroen galvanicamente con aluminio y acero inoxi-  
                         dable 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<sup>2</sup> a temperatura ambiente, 38°C y 149°C, una resistencia al aplastamiento de al menos 750 kg/cm<sup>2</sup> a 38°C y  
25                    149°C, un módulo de elasticidad inferior a 3 x 10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup> a 38°C y un coeficiente de expansión térmica a 66°C inferior a 1,5 x 10<sup>-5</sup> cm/cm.°C.

                         Cuando el contenido en carburo de boro se "diluye" con otros materiales particulados inorgánicos, insolubles en  
30                    agua y resistentes a elevadas temperaturas, tales como carburo

de silicio (preferido) o similares, de un tamaño de partícula análogo o mas pequeño, se obtienen los mismos tipos de propiedades físicas, así como las mismas propiedades químicas, a condición de que el medio del estanque de almacenamiento, normalmente acuoso, sea uno que no reaccione adversamente con la sustancia diluyente. En los artículos "diluidos" descritos con actividades de absorción de neutrones convenientemente más bajas y regulables, las proporciones de partículas de carburo de boro y de partículas diluyentes serán seleccionadas para cumplir con la dilución deseada. Normalmente, la relación de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes es de 1:9 a 9:1, con preferencia de 1:1 a 9:1, pero las relaciones pueden cambiarse, normalmente dentro de las gamas indicadas, para obtener la capacidad absorbente de neutrones partículas deseada.

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 figuras 1-3 de la solicitud de patente de McMurtry et al anteriormente mencionada, están proyectados para proporcionar una excelente absorción de neutrones de lento movimiento, evitar las reacciones nucleares activas o de fuga y permitir un aumento en la capacidad de almacenamiento de un estanque convencional para el almacenaje de combustible agotado. El sistema proyectado es uno en donde el medio acuoso del estanque es agua a un pH ligeramente 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 barras del combustible agotado, aunque tales barras se mantienen fuera de contacto con las presentes placas absorbentes 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 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 radiación, 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 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 fluoruro de hasta 0,1 ppm, una concentración total en sólidos suspendidos de hasta 1 ppm 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 durante períodos 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  $2 \times 10^{11}$  rads y no deberá corroerse galvanicamente en su empleo y no deberá causar

la corrosión de los metales o aleaciones empleadas. A este respecto, mientras el acero inoxidable 304 ó 316 convencional puede ser utilizado normalmente para los elementos estructurales cuando no se contempla la aparición de fenómenos sísmicos, deben utilizarse preferiblemente aceros 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 los de las solicitudes de McMurtry et al y Storm anteriormente indicadas (que parecen ser la técnica anterior más relacionada), son principalmente con respecto a la eliminación de etapas de procesamiento, procesado mas fácil, y obtención de un producto útil que puede ser igual ó superior en algunas características. Los absorbentes de neutrones fabricados por el presente método son de una forma tan regular como los fabricados por los procesos de las solicitudes de McMurtry et al y Storm y poseen características de comportamiento similares. A pesar del hecho de que el único "aglutinante" líquido a usar es humedad o un medio líquido acuoso alcohólico o similar (y como tal se emplea en una pequeña proporción), las partículas de carburo de boro (y de diluyente) se mantienen herméticamente entre sí por la matriz de resina.

La invención 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 capaci-

dad de almacenamiento de los combustibles nucleares agotados de reactores de agua a presión y de reactores de agua hirviendo, normalmente en forma de barras. Los absorbentes fabricados pueden ser de longitudes superiores a los descritos en la solici-  
5 tud 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  
10 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  
15 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 729 gramos de  
20 resina en polvo Ashland Arofone 877 previamente tamizada en un tamiz No. 230, 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  
25 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 mas carbono (del carburo de boro) y el análisis isotópico es de 18,3 % en peso de B<sup>10</sup> y  
30 81,7 % de B<sup>11</sup>. Las partículas de carburo de boro contienen me-

nos 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 partícula es de 0 % sobre un tamiz 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 877 (denominada a veces polvo 877 ó PDW-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 tamiz de malla 200, y contiene aproximadamente 9 % de HMT. El componente resinoso puede ser un producto de condensación de fenol y formaldehído, pero en lugar del fenol pueden emplearse otros compuestos fenólicos, entre los cuales se prefiere el trimetilolfenol. La resina Arofene 877 exhibe un flujo en placa inclinada de 25-40 mm, una reactividad (curado en placa caliente a 150°C) de 60-90 segundos, un punto de reblandecimiento (anillo y bola, varilla Dennis) de 80-95°C y es de una densidad aparente de 0,32 g/cc aproximadamente. Contiene aproximadamente 1 % de material volátil. Por tanto, la resina puede caracterizarse como una resina fenólica de dos etapas, en polvo, de flujo corto, sin modificar. En lugar de Arofene 877, puede usarse Arofene 877LF, 890 ó 1977. Después de la mezcla junto con los materiales en polvo, se vierten o gotean 400 g de agua sobre las superficies en movimiento de la mezcla, mientras se agita en un mezclador adecuado de acero inoxidable. La mezcla se deja reposar durante una hora aproximadamente y se tamiza luego (pero cuando se usan 300 gramos de agua y esta cantidad resulta ser suficiente, se puede tamizar directamente) a través de un tamiz con una

abertura de malla 10, tras lo cual puede introducirse en un molde, igualarse y prensarse para lograr una forma de artículo en verde, cuya forma es con preferencia la de una placa plana, fina y larga, adecuada para usarse en estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado.

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-agua 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 mm 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 mas centrales de los moldes, empleándose secuencialmente de manera que cada mazo iguale adicionalmente la mezcla en el molde. Se coloca luego una pieza de papel satinado sobre la parte su-

perior 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.

5 El molde se coloca entonces en una prensa hidráulica y se prensa la mezcla de polvo-resina. El tamaño de la placa en "verde" producida es de aproximadamente 14,7 cm por 77,2 cm por 3,6 mm y su densidad es de 1,5 g/cc aproximadamente. La presión usada es de unos 143 kg/cm<sup>2</sup> 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 10 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 período 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 15 placa en "verde".

20 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/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente, 38°C y 149°C 25 (realmente 368 kg/cm<sup>2</sup> a 25°C), una resistencia al aplastamiento

to de al menos  $750 \text{ kg/cm}^2$  a  $38^\circ\text{C}$  y  $149^\circ\text{C}$ , un módulo de elasticidad inferior a  $3 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$  a  $38^\circ\text{C}$  ( $1,1 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ ) y un coeficiente de expansión térmica a  $66^\circ\text{C}$  inferior a  $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm.}^\circ\text{C}$ . 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 períodos 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.

Se repite el procedimiento del ejemplo, usando el mismo tamaño de lote y usando un tamaño de lote de  $1/4$  aproximadamente del descrito, siendo los productos obtenidos de utilidad como absorbentes de neutrones con aproximadamente las mismas propiedades que las descritas en el ejemplo anterior.

Cuando se efectúa un experimento similar (tamaño del lote:  $2,83 \text{ kg}$ ), siendo el peso cargado en el molde de  $600 \text{ gramos}$  en lugar de  $625 \text{ gramos}$ , se obtiene un producto similar, con características físicas y químicas similares, aunque  $0,1 \text{ mm}$

aproximadamente mas grueso. De forma análoga, cuando se varían los componentes y proporciones,  $\pm 10 \%$ ,  $\pm 20 \%$  y  $\pm 30 \%$ , pero manteniéndose dentro de las gamas, como se describe en la memoria anterior, pueden prepararse absorbentes de neutrones de carburo de boro/resina, de utilidad, mientras se varían las condiciones de procesado, como antes se ha indicado.

En los procedimientos anteriores, la combinación de resina particulada-líquido se elegirá para que se obtenga una retención suficiente entre si de las partículas después del prensado bajo las presiones mencionadas, de manera que puedan curarse en la forma descrita. Así, tal y como cuando se usa agua, se logra una adherencia de las partículas o una cobertura de las mismas suficiente para que su tensión superficial y otras fuerzas adherentes puedan mantener conjuntamente a las partículas después del prensado, durante el secado preliminar y durante el secado asociado con las etapas iniciales del curado, de manera que el artículo en verde obtenido retenga la forma. También es de importancia el hecho de que el material polimérico, mientras reblandece o funde suficientemente para preparar buenas uniones a otras partículas de resina y a las partículas de carburo de boro, no corre o fluye a través de las partículas de resina, lo cual podría traducirse en una pérdida de forma y en la producción de un producto que tiene absorbente de neutrones irregularmente distribuido por el mismo.

#### EJEMPLO 2

En un mezclador de paletas de acero, se mezclan a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) durante cinco minutos, 3,200 gramos de polvo de carburo de boro y 4.000 gramos de polvo de carburo de silicio, y durante otro periodo de cinco minutos se mezclan con lo anterior 2.450 gramos de resina en polvo de fenol-

-formaldehido Arofene 877 de Ashland Chemical Company. El polvo de carburo de boro y la resina de fenol-formaldehido son del mismo tipo que los descritos en el ejemplo 1 anterior. El polvo de carburo de silicio es una mezcla de partes iguales en peso de un polvo de carburo de silicio que pasa a través de un tamiz USA de malla 50 y no pasa a través de un tamiz de malla 100, y del polvo que pasa por un tamiz de malla 100. El polvo mas finamente dividido contendrá normalmente menos de 25 % del mismo de tamaños que pasen a través del tamiz de malla 325. El contenido en impurezas de las partículas de carburo de silicio se mantendrá como está, esencialmente igual o menos que el contenido en impurezas de las partículas de carburo de boro. La resina Arofene 877 puede sustituirse por Arofene 890, Arofene 1877 o Arofene 877 LF o mezclas de las anteriores.

Este ejemplo puede considerarse similar al ejemplo 1, con algunas de las partículas de carburo de boro sustituidas por partículas de diluyente. Normalmente, la relación de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes será de 19:1 a 1:19, con preferencia de 9:1 a 1:9, mas preferiblemente de 1:5 a 5:1 y todavía mas preferiblemente de 2:1 a 1:2, por ejemplo, partes iguales aproximadamente de cada una de ellas.

Después del mezclado conjunto de los materiales en polvo, se mezclan con los mismos 300 gramos de agua, por adición de agua sobre las superficies en movimiento de la mezcla, mientras se agita en el mezclador de paletas. Pueden usarse toberas de pulverización para distribuir mejor el agua y, en tales casos, la tobera de pulverización y los tamaños de gotas de la pulverización serán normalmente del orden de 0,5 a 2 mm de diámetro. Sin embargo, se ha encontrado que no es necesario pulverizar el agua u otro líquido sobre las superficies de

la mezcla particulada y que, de hecho, el agua puede verterse sobre las superficies en movimiento o gotearse sobre las mismas, con buen mezclado y distribución por todo el material particulado. Terminado el mezclado, la mezcla puede tamizarse a través de un tamíz con abertura de malla 10 (ó 4 - 40) y se puede dejar en reposo durante una hora aproximadamente, para tamizarse luego a través de un tamíz de malla 10 (ó 4 - 40), tras lo cual puede introducirse en un molde, preferiblemente después de igualarse, y prensarse entonces a una forma de artículo en verde, cuya forma es preferiblemente la de una placa plana, fina y larga, adecuada para usarse en estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado. Alternativamente, en lugar del tamizado, seguido por algún secado y tamizado adicional, como antes se ha descrito, el tamizado puede hacerse directamente en el molde. El molde usado es el mismo que el descrito en el ejemplo 1.

Se llena el molde con una carga (675 gramos) de la mezcla de partículas de carburo de boro-resina en polvo-agua y se iguala en la cavidad del molde por medio de una serie de mazos graduados, cuyas dimensiones son tales que resultan capaces de igualar desde un espesor de 12 mm hasta el espesor deseado de 9 mm, en etapas de 0,8 cm cada una. Los mazos son los usados en el ejemplo 1. Se coloca luego una pieza de papel satinado (u otro adecuado) 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 luego en una prensa hidráulica y se prensa la mezcla de polvo-resina. El tamaño de la placa en "verde" obtenida es de aproximadamente 14,7 cm x 77,2 cm x 3,6mm

y su densidad es de 1,6 g/cc aproximadamente. La presión usada es de unos 143 kg/cm<sup>2</sup> y esta se mantiene durante tres segundos. La presión puede variarse en tanto en cuanto se obtengan el espesor y densidad deseados del artículo en verde. Terminado el prensado, se retira el molde de la prensa y, en una estación sin carga, un pistón y un dispositivo fuerzan a 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 son luego retirados 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 en un período de tres horas, manteniendo la temperatura de 149°C durante cuatro horas y enfriando a temperatura ambiente a una velocidad uniforme durante tres horas. Después del curado, la placa pesa 640 gramos y sus dimensiones son esencialmente las mismas que después de prensarse a una placa en verde.

La placa acabada está constituida por 72 % de partículas de carburo de boro y de diluyente (31,6 % de carburo de boro y 40,4 % de carburo de silicio) y por 28 % de polímero fenólico. Resulta tener las mismas propiedades deseables (excepto una menor capacidad absorbente de neutrones) que un producto similar en el cual las partículas de carburo de silicio han sido reemplazadas por partículas de carburo de boro. Así, cuando la placa es ensayada, se encuentra que tiene un módulo de rotura (flexión) de al menos 100 kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente, 38°C y 149°C (realmente, 496 kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente), una resistencia al aplastamiento de al menos 750 kg/cm<sup>2</sup> a 38°C y 149°C, un módulo de elasticidad inferior a  $3 \times 10^5$  kg/cm<sup>2</sup> a

38°C (en realidad,  $1,2 \times 10^5$  kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente) y un coeficiente de expansión térmica a 66°C inferior a  $1,5 \times 10^{-5}$  cm/cm.°C. Las placas absorbentes de neutrones preparadas serán de una resistencia satisfactoria a la degradación debido a la temperatura y cambios de temperatura como los encontrados en los usos normales como absorbentes de neutrones, tal como en las estanterías de almacenamiento para combustible nuclear agotado. Estan proyectadas para soportar la radiación del combustible nuclear agotado durante largos períodos de tiempo sin pérdida de las propiedades deseables, y, análogamente, están proyectadas para ser bastante químicamente inertes en agua de modo que la estantería de almacenamiento de combustible nuclear agotado puede continuar funcionando sin incidente en el caso de que el agua escapara a un recipiente de acero inoxidable o de otro metal adecuado en el cual están contenidos en dicha estantería. Las placas no se corroen galvánicamente y son suficientemente flexibles, cuando se instalan en una estantería de combustible nuclear agotado, para soportar los fenómenos sísmicos de los tipos anteriormente citados. En otras palabras, las placas tendrán esencialmente las mismas propiedades que las placas absorbentes de neutrones descritas en la solicitud de patente de Owens antes indicada, excepto en que son de una menor capacidad absorbente de neutrones debido a estar diluidas con las partículas de carburo de silicio.

Este ejemplo es esencialmente el mismo que el ejemplo 1 de la solicitud de patente USA de Naum et al, titulada "Artículo absorbente de neutrones" anteriormente citada. La solicitud de Naum et al, se relaciona con nuevas composiciones absorbentes de neutrones a base de carburo de boro, partículas diluyentes y resina fenólica y, en el ejemplo 1, describe el presen

te método preferido de fabricar tales composiciones.

Cuando se repite el experimento de este ejemplo, sustituyéndose el carburo de silicio por carbón amorfo, grafito, alúmina o sílice de esencialmente los mismos tamaños de partícula y distribuciones o con mezclas iguales de componentes diluyentes en mezclas de dos componentes o de componentes múltiples, por ejemplo, carbón amorfo y grafito, carbón amorfo y carburo de silicio o carbón amorfo, grafito y carburo de silicio, puede prepararse el mismo tipo de absorbentes de neutrones de utilidad. Igualmente, cuando se varían las proporciones de componentes,  $\pm 10\%$ ;  $\pm 20\%$  y  $\pm 30\%$ , mientras se mantienen dentro de las gamas indicadas anteriormente, pueden prepararse absorbentes de neutrones de utilidad mientras se varían las condiciones de procesado, como antes se ha indicado. Así, puede producirse fácilmente absorbentes de neutrones homogéneamente absorbitivos de cualquier gama deseada de actividades.

### EJEMPLO 3

Puede variarse el procedimiento del ejemplo 1 reemplazando  $3/5$  de las partículas de carburo de boro por cualquiera de los siguientes: grafito; carbono amorfo; carburo de silicio; alúmina; sílice; una parte de carburo de silicio y una parte de carbono amorfo; una parte de carburo de silicio y una parte de sílice; una parte de alúmina y una parte de sílice; o una parte de cada uno de carburo de silicio; grafito, alúmina y sílice.

Los tamaños de partícula de los diversos polvos descritos pueden ser similares a los de carburo de boro, carburo de silicio y/o resina. Inicialmente, y antes del mezclado con la resina en polvo, es deseable mezclar las partículas de carburo de boro y las partículas diluyentes, pero en estos mezclados en seco pueden efectuarse varios órdenes de adición. Los artículos absorbentes

de neutrones pueden prepararse a partir de las mezclas húmedas del mismo modo que el descrito en los ejemplos 1 y 2 anteriores, siendo los productos resultantes de esencialmente las mismas características físicas descritas para los productos del ejemplo 2. Igualmente, la resina Arofene 877 puede sustituirse por otras resinas y las proporciones de las mismas pueden cambiarse dentro de las gamas descritas anteriormente, por ejemplo,  $\pm 10 \%$ ,  $\pm 20 \%$  y  $\pm 30 \%$ , manteniéndose todas ellas dentro de tales gamas, obteniéndose igualmente productos de utilidad y con las propiedades deseadas. Entre las otras resinas que pueden ser usadas, se encuentran las indicadas anteriormente por su nombre, mas Arofenes 7209; 6746; 6752; 6782; 612; 669; 6403; 6690; 8723; 872; 875; 2869; 8835; 86753; 86781; 8907; 8909 y 8915. Algunas de tales resinas son resinas de una etapa y otras son resinas de dos etapas. Algunas de las resinas de dos etapas incluyen agente de curado (HMT) y otras no. Cuando está ausente el agente de curado en la formulación, aquel puede añadirse, pudiéndose usar también una solución acuosa de formaldehído como "agente aglutinante" en lugar de agua o solución de agua-disolvente. Cuando los productos resinosos se encuentran en formas sólidas distintas a las de un polvo finamente dividido, tales como las anteriormente descritas, será deseable molturarlas o reducir las de otro modo al tamaño adecuado y/o desaglomerarlas al tamaño de partícula deseado, antes de su empleo.

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de curado en una sola etapa para la producción de artículos absorbentes de neutrones, preferentemente en forma de placas, caracterizado porque comprende curar irreversiblemente una mezcla, en forma del artículo deseado, de partículas de carburo de boro, resina fenólica curable en estado sólido y particulado y una proporción menor de un medio líquido que hierve a una temperatura inferior a 200°C, a temperatura elevada, para aglomerar las partículas de carburo de boro por el polímero fenólico irreversiblemente curado.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio líquido es un medio acuoso; el curado se efectúa mientras el artículo absorbente de neutrones, en la forma deseada, se encuentra libre de medios de compactación o prensado; siendo el contenido en polímero fenólico curado mayor que el obtenible mediante un curado de una sola etapa efectuado sin mantener la mezcla bajo presión en medios de compactación o prensado cuando la resina fenólica curable está en estado líquido.

15 20 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las partículas de carburo de boro son de un tamaño tal que prácticamente todas ellas pasan a través de un tamiz USA de malla 20; la proporción de resina fenólica a partículas de carburo de boro es tal que el contenido en B<sup>10</sup> de las placas es de al menos 6%; la resina es un polvo de resina del tipo fenol-formaldehído capaz de curarse por calor irreversiblemente a una temperatura de 130 a 200°C aproximadamente; el contenido en humedad del artículo a curar es de 1 a 12%; siendo el artículo curado uno que ha sido prensado a una forma de placa

antes del curado; y el curado se efectua a una temperatura de 130 a 200°C aproximadamente y con el artículo soportado por una placa de montaje, estando una superficie principal del artículo en contacto con dicha placa.

5                   4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las partículas de carburo de boro son prácticamente de un tamaño que pasan a través de un tamiz USA de malla 35; contienen al menos 12% de B<sup>10</sup>; el polvo de resina es de fenol-formaldehido con tamaños de partícula tales que pasan por un tamiz USA de malla 35; las proporciones de partículas de carburo de boro y de resina fenólica son de 60 a 80 partes de partículas de carburo de boro y 20 a 40 partes de resina; el medio acuoso es agua y estan presentes de 2 a 8 partes del mismo; la mezcla de partículas de carburo de boro, resina de fenol-formaldehido y medio acuoso se compacta para formar una placa con el espesor y densidad deseados, a una presión de 20 a 500 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente; y el curado se efectua a una temperatura de 130 a 180°C aproximadamente, durante un periodo de 2 a 20 horas aproximadamente, para producir placas con una densidad de 1,2 a 2,8 g/cc conteniendo de 8,5 a 11,5% de B<sup>10</sup>.

15                   5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las placas absorbentes de neutrones consisten esencialmente de partículas de carburo de boro y resina de fenol-formaldehido; las partículas de carburo de boro no contienen mas de 2% de hierro y no mas de 0,5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; al menos el 95% de las mismas pasan a través de un tamiz USA de malla 60 y al menos el 50% de las mismas pasan a través de un tamiz USA de malla 120; la resina de fenol-formaldehido tiene un peso molecular de 1.200 a 10.000 y es una resina de dos

5 etapas que contiene hexametilentetramina en cantidad suficiente para proporcionar formaldehído para curar la resina, y es de un tamaño de partícula tal que pasa a través de un tamiz USA de malla 100; el contenido en humedad de la mezcla formada a curar es de 2 a 5%; la resina de dos etapas de fenol-formaldehído curable y el polímero irreversiblemente curado resultante, están sustancialmente libres de halógenos, plomo, mercurio, azufre, cargas, plastificantes y disolventes; se mezclan las partículas de carburo de boro y el polvo de resina, se añade agua a la mezcla, 10 mientras se combina; la compactación de la mezcla humectada resultante se efectúa a una presión de 35 a 150 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, durante un periodo de 2 a 5 segundos aproximadamente; y después de retirar la presión de compactación, el curado se efectúa en un periodo de 2 a 10 horas a una temperatura de 140 15 a 160°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de 1/10 a 9/10 de las partículas de carburo de boro se reemplazan por partículas diluyentes, preferentemente de un material seleccionado entre carburo de silicio, alúmina, 20 sílice, grafito y carbono amorfo y mezclas de los anteriores,

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas diluyentes son de un tamaño comprendido en la gama anteriormente indicada para las partículas de carburo de boro.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque las partículas diluyentes se mezclan con las partículas de carburo de boro, resina y humedad antes de 25 prensarse a la forma deseada antes del curado.

9.- Procedimiento de curado en una sola etapa para

la producción de artículos absorbentes de neutrones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 18 DIC. 1978

THE CARBORUNDUM COMPANY.

~~J. R. GONZALEZ Y ROMERO~~  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

