

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que en la presente declaración se dan a conocer en el contenido de la memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	476.498		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			29-12-78		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
866.101	30 de diciembre de 1.977	EE.UU. de A.
27 FECHA DE PUBLICIDAD	28 CLASIFICACION INTERNACIONAL	29 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G21C	
24 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS ABSORBENTES DE NEUTRONES.		
25 SOLICITANTE (ES)		
THE CARBORUNDUM COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, EE.UU. de A.		
26 INVENTOR (ES)		
Robert Gust Baum., Dean Paul Owens., George Irving Doohar		
27 TITULAR (ES)		
28 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones. Más particularmente, se relaciona con un procedimiento para preparar tales artículos que comprenden partículas de carburo de boro absorbentes de neutrones y partículas diluyentes, en una matriz de polímero fenólico curado, en una forma adecuada para la absorción de neutrones procedentes de material nuclear, tal como combustible nuclear agotado.

Es bien conocido que los productos de la descomposición radioactiva de materiales nucleares son perjudiciales para la vida humana y para el ambiente que rodea a dichos materiales. En consecuencia, en la utilización de los materiales adecuados se ha empleado frecuentemente pantallas al objeto de reducir el nivel de radioactividad en las zonas circundantes.

Los combustibles nucleares usados en los reactores nucleares para producir energía eléctrica, disminuyen de actividad en un grado tal que a medida que se consumen se requiere la sustitución periódica al objeto de mantener en el régimen especificado las operaciones del reactor. Para aumentar la capacidad de los estanques de almacenamiento, tal y como han sido utilizados con anterioridad para el almacenamiento temporal de los combustibles sustituidos y de otros residuos nucleares, el combustible nuclear ha sido almacenado en estanques, en estanterías, siendo rodeado por material absorbente de neutrones. Dichas estanterías y almacenamiento de materiales nucleares, tales como combustible agotado procedente de plantas de energía nuclear, han sido descritas en la solicitud de Patente USA No de Serie 854.966, presentada el 25 de noviembre de 1.977 por McMurtry, Naum, Owens y Hortman, cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia.

La solicitud de McMurtry et al, describe absorbentes de neutrones a base de carburo de boro-resina fenólica que con preferencia tienen una forma de placa larga, fina y plana, y que tienen una capacidad absorbente de neutrones excepcionalmen  
5 te elevada debido a sus altos contenidos en  $B^{10}$  de las partículas de carburo de boro allí existentes. Aunque tales productos han resultado ser aceptables para los operarios de las instalaciones generadoras de energía nuclear, en donde han sido utilizados con éxito, a veces las grandes capacidades absorbentes de  
10 neutrones de los mismos no han sido necesarias y, en otras ocasiones, las especificaciones de absorción de neutrones pueden ser inferiores a las exhibidas por los absorbentes de neutrones de McMurtry et al.

A causa de que el  $B^{10}$  de las partículas de carburo de boro de las composiciones de carburo de boro-polímero fenólico  
15 es el absorbente de neutrones activo, las propiedades de absorción del producto constituido por partículas de carburo de boro/polímero fenólico pueden disminuirse disminuyendo la cantidad de carburo de boro en los mismos y aumentando consecuentemente  
20 el contenido de polímero fenólico. Aunque dicho método permite la producción de absorbentes de neutrones con diversas actividades mediante variaciones en la relación de carburo de boro:polímero fenólico en los artículos absorbentes de neutrones preparados, las propiedades físicas del producto así como el poder absorbente de neutrones del mismo varían y, consecuentemente, para  
25 satisfacer las especificaciones es con frecuencia necesario permitir variaciones tales en el diseño de las estanterías de almacenaje de combustible o en otros entornos en donde está presente el material nuclear que ha de ser protegido. Dichas variaciones de diseño con frecuencia no son factibles. Por otra  
30

parte, han de utilizarse frecuentemente diferentes técnicas de  
procesado cuando se cambian las proporciones de carburo de  
boro y resina fenólica a partir de los cuales se prepara la ma-  
tríz polimérica curada final. De este modo, y a elevadas pro-  
5 porciones de resina fenólica en el producto final deseado, pue-  
de ser necesario emplear técnicas de fabricación diferentes y  
más costosas debido, especialmente cuando se utiliza resina lí-  
quida, a que el artículo o placa en "verde" preparado en pri-  
mer lugar a partir de la mezcla de carburo de boro-resina fe-  
10 nólica puede no retener su forma deseada durante el proceso de  
curado, a menos que se mantenga bajo una presión de prensado o  
de compactación, lo cual no es práctico para el simple curado  
en horno preferido de tales artículos. Debido a las desventa-  
jas que surgen de los cambios de propiedades a causa de las va-  
15 riasiones en la relación de partículas de carburo de boro a re-  
sina fenólica en los artículos absorbentes de neutrones que  
contienen tales materiales solamente y debido a las dificulta-  
des encontradas en los procesos para la fabricación de tales  
artículos alterados, la presente invención es especialmente  
20 ventajosa. De acuerdo con esta invención, el artículo absor-  
bente de neutrones comprende partículas de carburo de boro,  
partículas diluyentes y un polímero fenólico sólido, irreversi-  
blemente curado, curado a una matriz continua alrededor de las  
partículas de carburo de boro y partículas diluyentes. En ta-  
25 les productos, normalmente el contenido total de partículas de  
carburo de boro y partículas diluyentes constituye una propor-  
ción principal del artículo y el contenido del polímero fenóli-  
co curado se encuentra en una menor proporción.

30 Por medio de la presente invención pueden prepararse  
artículos o placas absorbentes de neutrones, utilizando mezclas

de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes con resina fenólica, cuya mezcla puede prensarse a una forma de artículo en verde, cuyo artículo puede curarse a continuación de forma eficaz y fácilmente en un horno con una pluralidad de otros artículos. Debido a que las partículas diluyentes se comportan de un modo similar a las partículas de carburo de boro excepto en lo que se refiere a su ausencia de capacidad absorbente de neutrones, los métodos de fabricación empleados no necesitan ser alterados y pueden fabricarse productos de diversos grados de absorción de neutrones, utilizando el mismo equipo y procesos, pero cambiando las mezclas utilizadas de carburo de boro y partículas diluyentes. Igualmente, los productos preparados tienen las características físicas y químicas deseadas para utilizarse con éxito como absorbentes de neutrones o estanterías de almacenamiento para la instalación de tanques de almacenaje de combustible nuclear agotado.

La invención se entenderá fácilmente con referencia a la siguiente descripción, tomada en combinación con los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es una vista en perspectiva de un artículo absorbente de neutrones de esta invención, en forma de placa;

La figura 2 es una representación esquemática de un proceso preferido para la fabricación de los artículos absorbentes de neutrones de esta invención;

La figura 3 es una representación esquemática de otro método para la fabricación de los artículos descritos; y

La figura 4 es una representación esquemática de otro método más para la fabricación de dichos artículos.

En la figura 1 se ilustra un artículo absorbente de

neutrones típico, en forma de una placa fina y larga. Por ejemplo, la placa 19 puede tener una longitud de 93 cm aproximadamente, un ancho de 22 cm aproximadamente y un espesor de 3 a 5 mm aproximadamente. La placa absorbente de neutrones 11 incluye partículas finamente divididas de carburo de boro y material diluyente en una matriz de polímero fenólico curado y reticulado. Aunque el dibujo ilustra las partículas 13 y muestra áreas 15 entre las mismas, las partículas separadas de carburo de boro y de diluyente no se identificarán debido a que están muy estrechamente entremezcladas y debe entenderse que aunque el área 15 puede tomarse como representativa del polímero fenólico curado, en realidad no existen grandes áreas de polímero o matriz solas debido a que los materiales particulares están íntimamente mezclados en la matriz polímera. En la placa ilustrada, la presencia de partículas individuales de carburo de boro y de diluyente es evidente y tales pueden sentirse cuando las placas son manejadas, pero las partículas están cubiertas por polímero curado el cual las aglomera entre sí, ayudando con ello a evitar la pérdida accidental de partículas durante su empleo y ayudando a mantener las propiedades absorbentes de neutrones de las placas (o de otros artículos) a un nivel de diseño constante. En su empleo en una estantería de almacenaje para combustibles nucleares agotados, las presentes "placas de veneno" pueden apilarse una encima de otra, hasta un total de cuatro o cinco placas aproximadamente, hasta una altura de 3,7 a 4,7 metros aproximadamente, por ejemplo, Normalmente, dicho apilamiento puede efectuarse dentro de las redes de un recipiente de acero inoxidable o de otro material adecuado para proteger las placas del contacto con el combustible nuclear agotado o con otro material nuclear así como del contacto con un

estanque acuoso en donde se almacena dicho material.

En la ilustración esquemática de la Figura 2, se muestra el método preferido para la fabricación de los presentes absorbentes de neutrones. Inicialmente, se mezclan entre sí en la operación 17, y en un mezclador de tipo paletas, cantidades pesadas de antemano de partículas de carburo de boro y diluyentes, tras lo cual las partículas de resina se mezclan con la premezcla, normalmente en el mismo mezclador, en la operación 19. Después del mezclado uniforme de los citados componentes, se mezcla una proporción predeterminada de líquido con la mezcla en seco anterior en la operación 21. Después de terminado dicho mezclado y una vez que el líquido se ha distribuido bien por todo el producto, la mezcla se tamiza en 23 (para disgregar cualquier grumo y para aumentar la uniformidad del producto), en bandejas de secado hasta el espesor deseado y, en la operación de secado 25 se deja secar en el grado deseado, preferiblemente en un ambiente controlado, de manera que ofrezca deseablemente el carácter "viscoso" para el moldeo, pero no demasiado fluido para que pueda distorsionarse objetivamente durante el calentamiento en la operación de curado. Con preferencia, el secado citado se efectúa a temperatura ambiente, por ejemplo 10-35°C, con preferencia 20-25°C, y a una humedad relativa normal, por ejemplo, 10 a 75 %, con preferencia 35 a 65 %, pero pueden utilizarse también otras condiciones para producir los mismos resultados. A continuación, el producto se tamiza en la operación u operaciones 27 y se añade al molde y se prensa durante un corto periodo de tiempo, designándose en 29 la citada operación combinada de moldeo y prensado. Después del prensado, se descarga el molde y el artículo prensado en verde se cura, tal y como se representa por el número 31 (preferiblemente en

un horno de aire forzado), a una temperatura elevada, y en un ciclo de curado que comparativamente aumenta de forma lenta la temperatura hasta el nivel elevado deseado, manteniéndolo a dicho nivel y disminuyendo gradualmente hasta temperatura ambiente aproximadamente. Los productos preparados son de la densidad, uniforme y capacidad absorbente de neutrones deseadas, exhibiendo también buena flexibilidad y otras propiedades físicas requeridas, como las mostradas en la Figura 1, son capaces de incorporarse en cualquiera de los diversos tipos de estanterías de almacenamiento para combustible nuclear agotado, tal y como se ilustra en las Figuras 1 y 2 de la solicitud de Patente USA No. 854.966 de McMurtry et al. antes citada. El método de fabricación descrito anteriormente e ilustrado esquemáticamente en la Figura 2 es el de la solicitud de Patente copendiente de Dean P. Owens, titulada "Método para la fabricación de artículos absorbentes de neutrones", presentada en la misma fecha que la presente solicitud.

Otro método para la fabricación de los presentes artículos se ilustra en la Figura 3 y corresponde sustancialmente al descrito en la solicitud de Patente USA No. 854.966 titulada Artículo absorbente de neutrones y método para la fabricación de dicho artículo, de McMurtry, Naum, Owens y Hortman, anteriormente indicada en esta Memoria, la cual, junto con las citadas solicitudes de Owens y Storm (véase la siguiente descripción de la Figura 4), se incorporan aquí únicamente con fines de referencia. En dicho método, que constituye un proceso de curado en dos etapas, las partículas de carburo de boro y las partículas diluyentes se mezclan en 49, tras lo cual se mezcla la resina líquida con la premezcla en 51 hasta que se obtiene una mezcla sustancialmente uniforme, tras lo cual la

mezcla se tamiza en 53, se seca (55), se tamiza de nuevo (57), se moldea y se prensa (59), se cura en la operación 61, se impregna con más resina líquida (63) y se seca (65) y por último se cura (67).

5                    En la Figura 4 se muestra otro método para la fabricación de las presentes placas absorbentes. Siguiendo dicho método, que se describe más detalladamente en la solicitud de Patente USA No. de Serie 856.378 de Roger S. Storm, titulada

10 "Método de curado en una etapa para la fabricación de placas absorbentes de neutrones", presentada el 1 de diciembre de 1977, una mezcla de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes se combina en la operación 37, tras lo cual, normalmente en el mismo mezclador, se mezclan con dicha combinación las partículas de resina en la operación 35, tras lo cual se efectúa

15 la adición de resina líquida y mezclado 37, todavía en el mismo aparato de mezclado de tipo paletas. A continuación, la mezcla se tamiza, se seca, se vuelve a tamizar, se prensa y se cura en las operaciones identificadas por los números 39, 41, 43, 45, 47, respectivamente, que corresponden a las operaciones anteriormente descritas y mencionadas en las solicitudes de Storm.

20

Los diversos métodos descritos para la fabricación de los presentes artículos, se traducen todos ellos en unos absorbentes de neutrones útiles y comercialmente aceptables, pero en la actualidad el orden de preferencia es el mostrado por el orden numérico de las figuras representativas, debido grandemente

25 a las características mejoradas de eficacia, simplicidad, menor rotura y tiempos más cortos que surgen de la práctica del procedimiento más preferido. Desde luego, pueden efectuarse variaciones en los métodos descritos y en otros casos los procesos de mezclado, tamizados y secados pueden variar en tipos, en canti-

30

dades y órdenes, o bien se omiten al objeto de mejorar el procesado y producir un producto aun más deseable. Por ejemplo, y utilizando el método de la Figura 2, cuando el contenido en humedad se reduce a un valor mínimo o cercano al mínimo para obtener un artículo prensado en verde retenedor de la forma, puede omitirse el secado preliminar antes del curado.

5 Cuando los presentes productos se preparan por cualquiera de los citados métodos o procesos equivalentemente satisfactorios, una importante ventaja del artículo absorbente de neutrones de esta invención es que contiene una elevada proporción de un total de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes, siendo dicha proporción normalmente superior a la mitad del artículo. Igualmente, y variando la proporción de partículas diluyentes a partículas de carburo de boro, pueden prepararse productos de diversas actividades absorbentes de neutrones sin ser necesario efectuar cambios en las técnicas de fabricación o en los aparatos en los cuales han de utilizarse los absorbentes. Dichas variaciones en las capacidades absorbentes de neutrones pueden efectuarse sin cambiar los espesores de los artículos a utilizar, lo cual permite el empleo de una variedad de artículos absorbentes de diferentes energías de absorción en el mismo tipo de estantería, tal y como se desee. Debido a la uniformidad de la distribución de las partículas de carburo de boro y diluyente en la matriz de polímero fenólico, las capacidades absorbentes de neutrones de los artículos preparados pueden controlarse, permitiendo a los ingenieros diseñar estanterías de almacenamiento con altos grados de precisión, permitiendo con ello una amplia gama de cargas eficaces planificadas de estanterías de almacenamiento para combustible nuclear agotado cuando los presentes artículos absorbentes de neutrones

10

15

20

25

30

constituyen partes de las mismas.

5 Los presentes artículos absorbentes pueden funcionar en las gamas de temperaturas a las cuales normalmente se almacena el combustible nuclear agotado en las estanterías de almacenamiento. Los artículos soportan los ciclos térmicos de las inserciones y separaciones repetidas de combustible agotado y soportan la radiación del combustible nuclear agotado durante largos períodos de tiempo, sin pérdida de las propiedades absorbentes de neutrones y físicas deseables. Los artículos son normalmente químicamente inertes en agua en un grado suficiente o en otros medios acuosos en los cuales el combustible agotado puede almacenarse, de modo que retienen sus propiedades absorbentes de neutrones eficaces incluso cuando se presenta una fuga que permita la entrada de dicho líquido en el recinto del artículo absorbente de neutrones en la estantería de almacenamiento y en contacto con dicho artículo, Las presentes placas no corroen galvánicamente y son suficientemente flexibles de modo que pueden soportar fenómenos sísmicos sin pérdida de la capacidad absorbente de neutrones y de las propiedades físicas deseables cuando se instalan en una estantería de almacenamiento. Adicionalmente, el alto nivel de consistencia del producto con cualquiera de las diversas especificaciones de diseño para la potencia absorbente, etc, proporcionan una validez técnica superior a la necesaria para los presentes productos.

25 El carburo de boro empleado deberá estar en forma particulada finamente dividida. Esto es importante por diversas razones, entre las cuales se encuentran el mezclado íntimo de tales partículas con partículas diluyentes finamente divididas, con preferencia también en forma particulada finamente dividida, la producción de uniones eficaces del polímero fenóli-

30

co curado alrededor de las partículas, la 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 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 %.

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 %. 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<sup>10</sup> 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<sup>10</sup> en B<sub>4</sub>C puro). Para mantener la estabilidad del artículo de carburo de boro-polímero fenólico-diluyente, 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.

Los materiales diluyentes o de carga usados en los presentes artículos para disminuir las actividades absorbentes de neutrones de los mismos, 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 uso de los mismos. Así, los "diluyentes" serán normalmente sólidos particulados inertes o sustancialmente inertes que sean insolubles en agua y medios acuosos a los cuales podrían exponerse, durante su uso, el artículo absorbente de neutrones. Dichos materiales deberán ser resistentes al calor, químicamente inertes sustancial-

mente 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 mas 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. Se ha encontrado que las mejores características de resistencia a la flexión se obtienen cuando las partículas de diluyente son del mismo tamaño de partícula que las partículas de carburo de boro. Las partículas más finas causan una disminución de la resistencia a la flexión, aunque los productos resultantes pueden pasar las normas y se cree que cuando las partículas de carga son demasiado bastas, se obtendrá una disminución similar de resistencia. 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 partículas no sean tan pequeños que causen una formación de polvo excesiva. De este modo, mientras que una cantidad tan grande como del 95 % o más 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. Con respecto a las impurezas, y como ya se ha citado, tanto las partículas de carburo de boro como las partículas diluyentes de  
5 berán 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  
10 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  
15 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 estado sólido a temperaturas normales, por ejemplo, temperatura ambiente, 20-25°C. Las resinas fenólicas constituyen una clase  
20 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  
25 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  
30 tendrán similarmente de 1 a 3 átomos de carbono y estarán

presentes en un número de 1 a 3, preferiblemente metilol. 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 50 %. 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 (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 tri-metilol-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 des-

critos a condición de que los efectos obtenidos sean 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 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. Cuando la reacción de polimerización en la cual se forma la resina se cataliza con ácido, deberá evitarse el empleo de HCl (para reducir al mínimo el contenido en cloruros en la resina) pudiéndose usar ácido fórmico u otro ácido adecuado libre de cloro.

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, preferi-  
blemente 5.000 a 8.000 y más preferiblemente de 6.000 a 7.000,  
por ejemplo 6.500. La resina puede tener una pequeña propor-  
ción de agua presente, normalmente absorbida en la misma, y  
5 normalmente en una cantidad inferior al 3 % de la resina total  
o de peso de resina mas donador de formaldehido. Si la resina  
es un resol, contiene ya suficiente formaldehido para un cura-  
do por reticulación completo, pero si es una resina novolaca o  
de dos etapas puede tener con la misma un donante de formalde-  
10 hido, tal como hexametilentetramina, en cantidad suficiente pa-  
ra reticular la resina a una polimerización irreversible (ter-  
moendurecible). La cantidad de agente reticulante puede variar,  
pero normalmente será suficiente de 0,02 a 0,2 partes por par-  
te de resina. Para evitar la producción de amoniaco durante  
15 el curado, pueden usarse donantes de formaldehido libres de ni-  
trógeno, tales como para-aldehido, o puede mezclarse una resi-  
na de dos etapas con una resina de una etapa que contiene un  
exceso de formaldehido combinado y sin combinar. Normalmente,  
los tamaños de partícula de las resinas en estado sólido, de  
20 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, para promover la dispersión uniforme de la resina y  
25 tales partículas, y obtener un buen curado continuo de la resi-  
na.

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  
30 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  
5 478 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  
10 dos etapas con otras fuentes de aldehído incluidas 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  
15 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.

En el método preferido de fabricación, descrito en  
20 la figura 2, el medio líquido usado, cuya función es favorecer  
la aglomeración temporal de la resina en polvo a las partículas  
de carburo de boro y partículas diluyentes, 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  
25 de curado es normalmente inferior a unos 200°C, es muy  
preferible que el medio líquido esté compuesto de materiales  
que pueden ser volatilizadas o hervidos a una temperatura inferior  
a 200°C. Mas preferiblemente se emplea agua entre todos  
los materiales adecuados, pero también pueden usarse soluciones  
30 acuosas e incluso dispersiones de otros materiales descomponi-

bles 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 acuosas de formaldehído o de hexametilente-  
5 tramina. 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 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 solo o constituirá una proporción principal de cualquier líquido mezclado, con preferencia de 50 a 95 % del mismo, más preferiblemente de 70 a 95 % del mismo. Con frecuencia, deberán tomarse las debidas precauciones para que el agua  
10 usada sea pura (prefiriéndose agua desionizada o destilada) al objeto de no añadir impurezas indeseables al producto final.

La resina en polvo anteriormente descrita es también de utilidad en la práctica del proceso de la figura 4 de los dibujos. En dicho proceso, se emplean igualmente resinas fenólicas en estado líquido, empleándose también dichas resinas en la realización del proceso de la figura 3. Las resinas en estado líquido o mezclas de las mismas, usadas en la práctica de esta invención, son normalmente de los mismos tipos que las resinas particuladas en estado sólido o mezclas de las mismas,  
20 pero también pueden ser de distintos tipos, dentro de la descripción anterior. Son de bajo peso molecular, siendo normalmente el monómero, dímero o trímero. Generalmente, el peso molecular de tales resinas será del orden de 200 a 1.000, con preferencia de 200 a 750 y más preferiblemente de 200 a 500.  
25 La resina se empleará normalmente como una solución acuosa, al

cohólica o en otro disolvente, para facilitar la "humectación" de las partículas de carburo de boro y la formación 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 dímero, 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 amoniaco 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 amoniaco. También, para facilitar el curado de una resina de dos etapas, puede usarse un exceso de formaldehído que puede estar presente con una resina de dos etapas.

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 en estado líquido 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; Aroremo 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, por ejemplo, puede usarse ácido fórmico como catalizador de polimerización en lugar de ácido clorhídrico.

Pueden usarse diferentes resinas fenólicas para las resinas particuladas sólidas y líquidas, pudiéndose emplear en cualquier caso mezclas de las mismas. Sin embargo, se obtienen productos muy satisfactorios cuando la resina sólida particulada es un polímero de fenol-formaldehído y cuando la resina en

estado líquido es un polímero de trimetilolfenol.

Aunque pueden usarse varias relaciones de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes en la producción de los presentes artículos absorbentes de neutrones, en general es preferible que la relación en peso de las mismas sea de 1:19 a 19:1 y normalmente de 1:9 a 9:1. Debido a que normalmente es más deseable la capacidad absorbente de neutrones correspondiente a más de 2 % de B<sup>10</sup>, la relación de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes será de 1:5 a 5:1, por ejemplo, de 1:2 a 2:1. De este modo, mientras el contenido en B<sup>10</sup> del producto final puede ser del orden de 0,5 a 12 %, pudiéndose controlar dentro de esta gama, con preferencia será de al menos 3 %, por ejemplo, 4 a 6 %. Puede obtenerse un control adicional del poder absorbente de neutrones, ajustando las dimensiones del artículo producido, tal como el espesor del mismo, especialmente cuando el artículo tiene la forma de una placa plana y está proyectada para emplearse como una pared alrededor del material nuclear emisor de neutrones.

En lugar de utilizar solamente un tipo de material diluyente con las partículas de carburo de boro, pueden usarse en mezcla varios productos inertes, insolubles en agua, resistentes a las altas temperaturas, con frecuencia en partes aproximadamente iguales de dichas partículas diluyentes en dos mezclas de dos o más componentes, tal como en una relación de 1:2 a 2:1 cuando se usan dos de tales diluyentes, y en una relación de 1 a 2 : 1 a 2 : 1 a 2, cuando están presentes tres componentes. Desde luego, pueden usarse también más de tres componentes.

Las proporciones del total de partículas de carburo de boro y diluyentes a polímero del tipo fenol-formaldehído

irreversiblemente curado en el artículo absorbente de neutrones, será normalmente de 60 a 80 % del primero aproximadamente y 20 a 40 % del último aproximadamente, siendo preferiblemente el total de 100 %. Con preferencia, las proporciones de componentes serán de 65 a 80 % y 20 a 35 %, más preferiblemente de 70 % y 30 % aproximadamente ó 74 % y 26 % aproximadamente, esencialmente sin ningún otro componente en el absorbente de neutrones (el agua o medio líquido se volatiliza esencialmente en su totalidad durante el curado). Dentro de las proporciones descritas, el producto preparado tiene las características físicas deseables para usarse en estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado, cuyas características se describirán más tarde detalladamente. Igualmente, las relaciones descritas del total de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes a resina fenólica, permite la fabricación mediante el método de esta invención, eficaz, simple y poco costoso.

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 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 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 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. Preferiblemente, no deberán estar presentes impurezas tales como agua, disolventes, cargas, plastificantes, haluros o halógenos, mercurio, plomo y azufre y, en el caso de que estén presentes, la cantidad de las mismas deberá quedar limitada en las gamas anteriormente indicadas, y en todo caso mantenerse en un máximo de 5 % total en el producto final.

Igualmente, se omitirán los plastificantes no volátiles, cargas y otros componentes encontrados a veces en las resinas.

Para fabricar los presentes absorbedores de neutrones, las partículas de carburo de boro, partículas diluyentes y resina en polvo se mezclan entre sí, tras lo cual se aplica humedad a la superficie de la mezcla por un 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.

Un método útil de fabricación se describe detalladamente en la solicitud de Owens, titulada "método para fabricación de artículos absorbentes de neutrones" y por tanto en esta

memoria se ofrecerán pocos detalles ya de este método. Normalmente, los tiempos de mezclado en seco serán de 1 a 20 minutos, con preferencia de 2 a 10 minutos, tras lo cual se mezcla humedad y se continúa el mezclado durante aproximadamente un período igual de tiempo hasta que la mezcla se presenta uniforme. A continuación puede dejarse secar algo, separando normalmente de 1/2 a 3/4 del peso de mezcla como humedad, en un período de 5 minutos a 1 hora, y luego se tamiza, en caso dado, para separar pequeños grumos.

10 A continuación, se tamiza el peso precalculado deseado de mezcla de carburo de boro-diluyente-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, sobre la parte superior de un buzo de fondo, placa de montaje de aluminio y papel satinado, estando el lado 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 15 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 20 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 25 5 segundos. Después de retirar la prensa de moldeo, se separan 30

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 ó 180°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 re-

blandecimiento 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 lugar de seguir el procedimiento preferido, pueden usarse también otros métodos, tales como los descritos en las citadas solicitudes de patente de Storm y McMurtry et al. Siguiendo el procesado en una sola etapa de la solicitud de Storm, se mezclan las partículas de carburo de boro y de diluyente, se mezcla con las mismas el polvo de resina particulada y se mezcla con esta combinación la resina líquida, tras lo cual, se efectúa el moldeo, prensado y curado del proceso anteriormente descrito, con tamizado, etc., según sea deseable. Normalmente,

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 y de diluyente, es de 1:0,5 a 1:4. Otro método que puede usarse para la fabricación de los presentes artículos absorbentes, distinto al de la solicitud de McMurtry et al., implica la utilización de  $1/5$  a  $2/3$ , con preferencia  $1/4$  a  $1/2$ , aproximadamente, de la resina, en estado líquido, en la mezcla inicial con todas las partículas de carburo de boro y de diluyente, el prensado y el curado de una placa en verde de la composición inicial deseada, y ulterior impregnación con más resina líquida, seguido por curado en la forma descrita por McMurtry et al.

Los diversos métodos descritos se traducen todos ellos en la producción de artículos absorbentes de neutrones de utilidad, con preferencia en forma de placas, que tienen las características deseables de tales productos.

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.

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 degradación 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 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 galvánicamente 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<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 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.

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 reaccio-

nesnes 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. Desde luego, la composición particular de las placas absorbentes será regulada de modo que resistan la interacción química con el estanque de almacenamiento.

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

dos 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  $1 \times 10^{11}$  rads y cm, preferencia de  $2 \times 10^{11}$  rads y no deberá corroerse galvánicamente 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 inoxidable 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.

Los absorbentes fabricados pueden ser de las longitudes descritas 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, solas o 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 una variedad de los diluyentes descritos, bien solos o bien en mez-

cla. Sin embargo, otras resinas y diluyentes fuera de la clase preferida parecen no tener propiedades que permitan la producción con éxito de absorbentes de neutrones estables y de larga duración por tales métodos simples y con un costo razonable.

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

En un mezclador de paletas de acero, a temperatura ambiente (25°C) durante cinco minutos, se mezclan entre sí 3.200 gramos de polvo de carburo de boro y 4.080 gramos de polvo de carburo de silicio y, durante otros cinco minutos, se mezclan con lo anterior 2.450 gramos de resina de fenol-formaldehído en polvo Arofene 877 de Ashland Chemical Company. 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 B<sup>10</sup> y 81,7 % de B<sup>11</sup>. 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 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 me

nos del 15 % a través de la malla 325. 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 un polvo que  
5 pasa por un tamiz de malla 100. El polvo más finamente dividido tendrá normalmente menos del 25 % del mismo con un tamaño que pasa a través de un tamiz de malla 325. El contenido en impurezas en las partículas de carburo de silicio se mantendrá igual o esencialmente igual que el contenido en impurezas de  
10 las partículas de carburo de boro.

La resina en polvo Arofene 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  
15 tal que el 98 % o más pasa a través de un tamiz de malla 200, y contiene aproximadamente 9 % de HMT. El componente resinoso es un producto de condensación de fenol y formaldehído, pero en lugar del fenol pueden emplearse otros compuestos fenólicos,  
20 entre los cuales se prefiere el trimetilolfenol. La resina Arofene 877 puede caracterizarse como una resina fenólica de dos etapas, en polvo, sin modificar, de flujo corto; 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 re-  
25 blandecimiento (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. En lugar de Arofene 877, puede usarse Arofene 890 ó 1877.

Después del mezclado conjunto de los materiales en  
30 polvo, se mezclan 300 gramos de agua con los mismos añadiendo

el agua sobre las superficies en movimiento de la mezcla, mientras se agita en el mezclador de paletas. Pueden emplearse toberas de pulverización para distribuir mejor el agua y, en dichos casos, las toberas de pulverización y los tamaños de las botas de pulverización serán de un diámetro de 0,5 a 2 mm. Sin embargo, se ha encontrado que no es necesario pulverizar el agua u otro líquido sobre las superficies de la mezcla particulada y, realmente, el agua puede verterse sobre las superficies en movimiento o gotearse sobre las mismas, con un buen mezclado y distribución por todo el material particulado. Terminado el mezclado, la mezcla puede tamizarse a través de un tamiz de malla 10 (o de malla 4 a 40) y puede dejarse reposar durante una hora aproximadamente, para tamizarse entonces a través de una abertura de malla 10 (o de malla 4 a 10), tras lo cual se puede introducir en un molde, con preferencia después de haberse nivelado, y entonces se prensa a un artículo en verde, cuya configuración es con preferencia la de una placa fina larga y plana; adecuada para utilizarse en estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado. Alternativamente, en lugar de llevar a cabo las operaciones de tamizado, secado y tamizado, como anteriormente se ha descrito, el tamizado puede efectuarse directamente en el molde.

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

za 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  
5 gramos) de la mezcla de partículas de carburo de boro-carburo de silicio-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 sean capaces de producir un igualamiento desde un espesor de 12 mm aproximadamente a un espesor deseado  
10 de 9 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 (y carburo de silicio) por todo el molde. Así, los mazos se empujan inicialmente hacia  
15 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 superior de la carga igualada, con el lado satinado hacia abajo, y se insertan la placa de montaje superior y el buzo superior, ambos  
20 de aluminio.

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  
25 cm por 3,6 mm y su densidad es de 1,6 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  
30 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  
5 coloca entre placas de montaje y capas intermedias de tela de  
fibra de vidrio y se cura. El curado se efectúa por calenta-  
miento desde temperatura ambiente a 149°C gradualmente y regu-  
larmente durante un período de tres horas, mantenimiento a 149  
°C durante 4 horas y enfriamiento a temperatura ambiente a una  
10 velocidad uniforme durante tres horas. Después del curado, el  
peso de las placas es de 640 gramos y sus dimensiones son esen-  
cialmente las mismas que después de prensarse a una forma de  
placa en "verde".

La placa acabada está constituida por 72 % de partí-  
15 culas 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 fe-  
nólico. Resulta tener las mismas propiedades deseables (excep-  
to una menor capacidad absorbente de neutrones) que un produc-  
to similar en el cual las partículas de carburo de silicio han  
20 sido reemplazadas por partículas de carburo de boro. Así, cuan-  
do 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  
25 y 149°C, un módulo de elasticidad inferior a 3 x 10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup> a  
38°C (en realidad, 1,2 x 10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente) y  
un coeficiente de expansión térmica a 66°C inferior a 1,5 x 10<sup>-5</sup>  
cm/cm.°C. Las placas absorbentes de neutrones preparadas serán  
30 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.

Quando se repite el experimento de este ejemplo, sustituyéndose el carburo de silicio por carbono 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, carbono amorfo y grafito, carbono amorfo y carburo de silicio o carbono 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 ab-

sorbentes de neutrones de utilidad mientras se varían las condiciones de procesado, como antes se ha indicado. Así, puede producirse fácilmente absorbentes de neutrones de cualquier gama deseada de actividades.

5

EJEMPLO 2

10

Se prepara un absorbente de neutrones de esencialmente las mismas características de absorción de neutrones y estabilidad que las descritas en el Ejemplo 1, mezclando entre sí las mismas cantidades de las mismas partículas de carburo de boro y carburo de silicio y del mismo modo, pero en lugar de mezclar resina seca y agua con las mismas se utiliza una cantidad inferior, 750 gramos, de resina líquida de fenol-formaldehído (principalmente trimetilolfenol-formaldehído). La resina empleada es resina Arotap 358-W-70 de Ashland Chemical Company y se combina con la mezcla de partículas de carburo de boro y carburo de silicio durante 30 minutos, para producir una mezcla homogénea en la cual la resina aparece distribuida de un modo sustancialmente uniforme por todas las superficies de las partículas. La solución de resina Arotap usasa, un líquido espeso, que tiene una viscosidad de 200 a 500 centipoises a 25°C y una tolerancia al agua de 1.000 % aproximadamente, es principalmente 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. La resina contiene menos de 0,01 % de halógeno, mercurio, plomo y azufre, incluyendo sus compuestos.

15

20

25

30

Terminado el mezclado, el cual se efectúa en un mezclador de paletas de acero inoxidable o aluminio, la mezcla se tamiza a través de un tamiz de malla 3 y se deja secar durante 16 horas a temperatura ambiente (15 - 30°C) y humedad normal

(35 a 65 % de humedad relativa). La pérdida de peso es de aproximadamente 55 a 70 % de los volátiles y contenido en humedad o de aproximadamente 6 % de peso de la resina, lo cual corresponde a 0,6 % aproximadamente del peso de la mezcla total. La mezcla se tamiza entonces a través de un tamíz de malla 10 y se encuentra lista para ser utilizada.

Los moldes empleados son los anteriormente descritos, al igual que el método de prensado. El tamaño de la placa en verde preparada es de 14,7 cm por 77,2 cm por 2,8 mm aproximadamente y la densidad es de 1,7 gr/cc aproximadamente. Terminado el prensado y una vez separado el papel de desprendimiento del artículo moldeado, la placa en verde, que descansa sobre la placa de montaje inferior, se coloca en posición plana en un horno, mirando la superficie principal de la misma hacia arriba y se inicia el curado inicial de dicha placa. Este se efectúa aumentando la temperatura gradualmente en unos 40°C por hora desde temperatura ambiente a 149°C, en un período de unas 3 horas, reteniéndose durante 4 horas a 149°C y enfriando entonces a una velocidad de unos 40°C por hora durante 3 horas, de nuevo hasta la temperatura ambiente. El ciclo total es de unas 10 horas aproximadamente y se controla automáticamente. Al final del ciclo de curado (el curado inicial), la placa prensada puede separarse fácilmente de la placa de montaje e independientemente retiene la forma. Cuando se pesa se observa que ha perdido peso adicional, frecuentemente una media de unos 20 gramos aproximadamente, de modo que su peso es de unos 510 gramos. La densidad de la placa es de 1,6 gr/cc aproximadamente.

Terminado el curado inicial, la placa prensada, separada de la placa de montaje, se sitúa verticalmente en un cesto con otras placas, descansando sobre sus extremos y estando sepa

radas por alambres o telas metálicas y el cesto se inserta en un recipiente de impregnación, que incluye conexiones a fuentes de vacío, aire a presión y resina líquida. El recipiente de acero inoxidable se sella entonces y se aplica un vacío de unos 5 660 mm de mercurio sobre el tanque en un periodo de 5 minutos aproximadamente, tras lo cual se abre la válvula de suministro de resina y se suministra al tanque la resina líquida (Arotap 358-W-70) y se deja que cubra totalmente las placas allí existentes. Dicha adición de resina tiene lugar en un período de 10 1 a 5 minutos aproximadamente, tras lo cual se cierra la conexión a la fuente de vacío y las placas, sumergidas en la resina líquida, se dejan que absorban dicha resina en un periodo de 1 a 5 minutos. A continuación, la resina se extrae del tanque mediante aire comprimido a una presión de unos 260 mm de mercurio relativos. El recipiente se abre entonces y se extrae del 15 mismo el cesto que contiene las placas impregnadas. Las placas se retiran de los cestos, se colocan sobre sus lados finos sobre estanterías de secado separadas por longitudes de alambre o clips de acero inoxidable o aluminio y se secan entonces a 52°C durante un período de 60 horas aproximadamente. Durante esta 20 operación de secado, existe una pérdida de peso de aproximadamente 1/12 del 30 % adicional aproximadamente de la resina fenólica en estado líquido que impregna las placas (aproximadamente 1,9 % del peso de las placas). La resina añadida anteriormente es de 3/5 a 3/4 aproximadamente del contenido total 25 en resina.

Las placas impregnadas y secas se colocan entonces sobre placas de montaje del tipo anteriormente descrito, de aluminio plano retenedor de forma, con separadores de género de fibra de vidrio cubriendo las placas impregnadas, y se apilan en 30

alturas de 6, mirando los lados planos hacia arriba y hacia abajo, sobre cartas, que se colocan entonces en un horno presurizable, el cual se sella y presuriza a unos  $6,4 \text{ kg/cm}^2$  relativos aproximadamente. La temperatura en el horno presurizado se eleva a  $149^\circ\text{C}$  gradualmente en un período de 7 horas, manteniéndose una hora a  $79^\circ\text{C}$ ,  $93^\circ\text{C}$  y  $121^\circ\text{C}$ , Después de mantener durante 4 horas a  $149^\circ\text{C}$ , la temperatura se disminuye gradualmente hasta la temperatura ambiente en un período de 5 horas, descendiendo a una velocidad de  $26^\circ\text{C}$  por hora aproximadamente. De este modo, el ciclo de curado a presión total es de 16 horas, tras lo cual las placas curadas se separan nuevas cartas y se observan. Las mismas pesan 637 gramos.

Las placas acabadas son de aproximadamente la misma composición que aquellas del Ejemplo 1 y tienen aproximadamente las mismas dimensiones y densidad. Tras su ensayo, resultan tener un módulo de rotura (flexión) de al menos  $100 \text{ kg/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $38^\circ\text{C}$  y  $149^\circ\text{C}$  (realmente  $350 \text{ kg/cm}^2$  a temperatura ambiente), una resistencia al aplastamiento 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  $38^\circ\text{C}$  (en realidad  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  a temperatura ambiente) y un coeficiente de expansión térmica a  $66^\circ\text{C}$  inferior a  $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$ . Al igual que los productos del Ejemplo 1, estos son de utilidad como placas de veneno para la absorción de neutrones procedentes de materiales radioactivos, especialmente combustible nuclear agotado en el almacenamiento en estanterías en estanques acuosos. Los productos son capaces de resistir los estados sísmicos como anteriormente se ha descrito, las temperaturas y los cambios de temperaturas experimentados en las estanterías de almacenamiento de combustible agotado así como otras tensiones y deformaciones a que están sometidas normalmen

te en dichas aplicaciones.

Se repite el experimento anterior al objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados y se miden los módulos de rotura y elasticidad de los productos resultantes. El módulo de rotura es de 321 kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente y el módulo de elasticidad es de 1,5 x 10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente. El producto parece tener las mismas características físicas y químicas deseables que las descritas anteriormente en este Ejemplo.

Cuando se altera la composición de las placas, como en Ejemplo 1, preferiblemente cuando se utiliza carbono o grafito amorfo en lugar de carburo de silicio o cuando se utiliza en combinación con este último, y cuando se alteran las configuraciones de las mismas, tales como a formas curvadas, tal y como se ha descrito anteriormente en esta Memoria, pueden prepararse productos que inalterablemente son de utilidad y que tienen unas capacidades de absorción de neutrones predecibles y controlables.

### EJEMPLO 3

Cuando se varían los procedimientos de los Ejemplos 1 y 2, tal y como se describe en la solicitud de Patente de Storm anteriormente citada e incorporada aquí con fines de referencia, se obtienen artículos con una utilidad similar. Tales artículos se obtienen cuando en lugar de utilizar partículas de carburo de boro, se emplean mezclas 44:56 de carburo de boro y carburo de silicio en los procesos de los ejemplos de trabajo de Storm. Igualmente, se obtienen productos de utilidad similar cuando en lugar de carburo de silicio, se utiliza carbono amorfo, grafito, alúmina y sílice o una mezcla de los anteriores y cuando se varían las proporciones de partículas de carbu-

ro de boro a partículas diluyentes inertes, como anteriormente se ha indicado.

5 En la práctica de esta invención, tal y como se ha descrito en la Memoria anterior y como se ilustra en los Ejemplos de trabajo, los componentes de los productos se elegirán de manera que se traduzcan en la producción de productos satisfactorios, con una capacidad absorbente de neutrones suficiente para que sean de utilidad, con capacidades absorbentes de neutrones controlables y con propiedades resistentes al ambiente en el cual han de ser utilizados. Así, por ejemplo, los diluyentes y otros componentes usados deberán ser resistentes a 10 temperaturas elevadas, a los cambios rápidos de temperatura y a la exposición prolongada a las radiaciones. Similarmente, y con respecto a la capacidad de trabajo y características de procesado, los componentes se elegirán de manera que faciliten el mezclado, combinación, mantenimiento de la integridad estructural después del prensado a la forma de placa en verde y mantenimiento de dicha forma durante el curado. Cualquier experto en la materia podrá seleccionar los componentes y condiciones de procesado particulares, tales como temperaturas, humedades, presiones y tiempos, al objeto de poder fabricar los productos deseados de un modo rápido, eficaz y satisfactorio. 15 20

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de artículos absorbentes de neutrones, esencialmente libres de plastificante, disolventes y de cargas distintas a partículas diluyentes; caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) mezclar entre sí una resina fenólica curable con partículas de carburo de boro y partículas diluyentes;

(b) compactar la mezcla a un artículo de la configuración deseada;

(c) curar la resina fenólica del artículo a temperatura elevada;

(d) impregnar el artículo curado con resina fenólica curable en estado líquido; y

(e) curar dicho artículo a temperatura elevada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de partículas de carburo de boro, partículas diluyentes, resina fenólica curable en estado líquido y resina fenólica curable en estado sólido y en forma particulada, se somete, en la forma del artículo deseado, a un curado irreversible en una sola etapa, a temperatura elevada, para lograr la unión del polímero fenólico irreversiblemente curado a las partículas de carburo de boro y para obtener un mayor contenido de polímero fenólico curado en el artículo que aquel que puede obtenerse mediante el curado en una etapa sin retener la mezcla bajo una presión de compactación cuando la resina fenólica curable empleada se encuentra en su totalidad en estado líquido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de partículas de carburo de boro, partículas diluyentes, resina fenólica curable en estado sólido y en forma particulada y una proporción menor de un medio líquido que

hierve a una temperatura inferior a 200°C, se somete, en la forma del artículo deseado, a un curado irreversible en una sola etapa, a temperatura elevada, para lograr la unión del polímero fenólico curado irreversiblemente a las partículas de carburo de boro.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el diluyente se elige entre carburo de silicio, grafito, carbono amorfo, alúmina y sílice y mezclas de cualquiera o todos de los materiales anteriores; el polímero fenólico es una resina del tipo fenol-formaldehído; el total del carburo de boro y partículas diluyentes no contiene más de 2% de  $B_2O_3$ ; el artículo absorbente de neutrones contiene aproximadamente 60 a 80% de un total de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes y aproximadamente 20 a 40% del polímero de tipo fenol-formaldehído irreversiblemente curado; siendo la relación de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes del orden de 1:9 a 9:1.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el total de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes es de 60 a 80%; el contenido en polímero del tipo fenol-formaldehído es de 20 a 40%; el polímero de tipo fenol-formaldehído cubre continuamente a las partículas de carburo de boro y diluyentes; y la densidad del artículo, en forma de placa, es de 1,2 a 2,8 gr/cc aproximadamente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación de partículas de carburo de boro a partículas diluyentes es de 1:5 a 5:1.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero de tipo fenol-formaldehído está sustancialmente libre de halógeno, mercurio, plomo y azufre y el total

de partículas de carburo de boro y de diluyente no contiene más de 1% de  $B_2O_3$  y 2% de hierro.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque las partículas de carburo de boro y de diluyente son de un tamaño de partícula tal que al menos el 95% de las mismas pasan a través de un tamiz USA del número 60 y al menos el 50% de las mismas pasan a través de un tamiz USA del número 120, el total de partículas de carburo de boro y partículas diluyentes de la placa es de 65 a 80% y el polímero de tipo fenol-formaldehido constituye del 20 al 35%.

10 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque partículas diluyentes son partículas de carburo de silicio.

15 10.- Procedimiento para la producción de artículos absorbentes de neutrones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 48 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 NOV. 1979

THE CARBORUNDUM COMPANY

J. M. GÓMEZ ASEBU Y PONSAS

D. P. Firmador J. Suarez Diaz



Fig. 1.

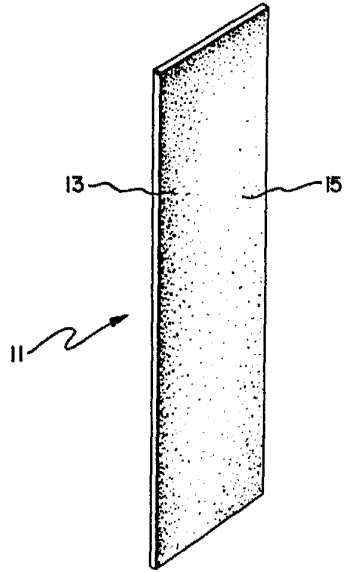


Fig. 2.

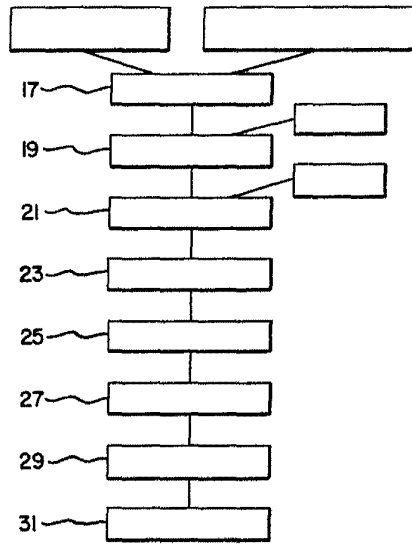


Fig. 3.

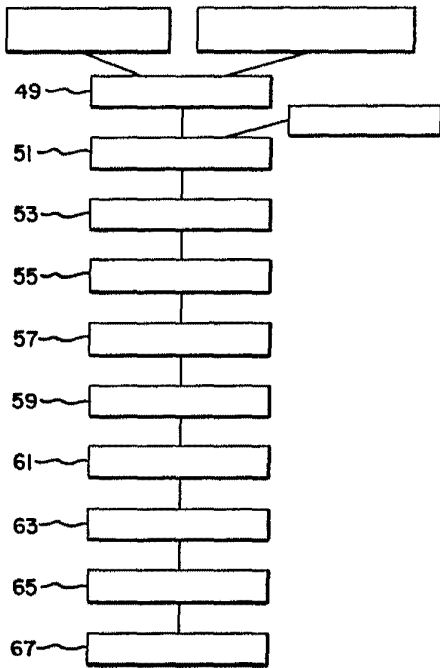
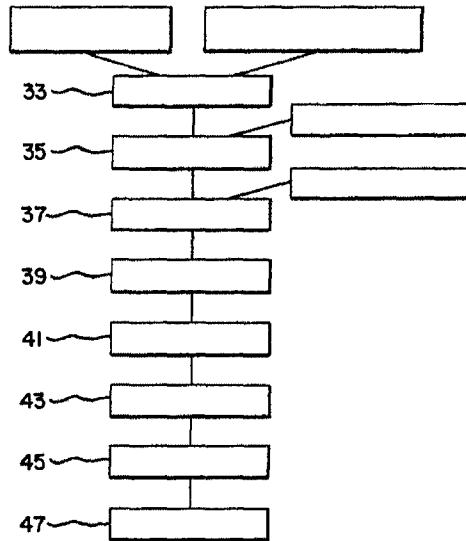


Fig. 4.



**ESCALA  
VARIABLE**

26 MAR. 1979

J. M. GARCIA

Director General

Carborundum Company