

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 897.727

Classif. Internat.: **924C/C03B**

Mis en lecture le:

09 -03- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 9 septembre 19 83 à 15 h. 30

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. Il est délivré à la Sté dite : WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION
Westinghouse Building, Gateway Center, Pittsburgh,
Pennsylvania 15222 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

T.40-D
*un brevet d'invention pour: Procédé pour la fabrication d'un corps
absorbeur de neutrons combustibles pour réacteur
nucléaire,*

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 10 septembre 1982,
n° 416.767 au nom de B.M. Argall, P.J. Kuchirka et K.C.
Radford dont elle est l'ayant cause.

Article 2. Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 mars 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

897727

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

p o u r

Procédé pour la fabrication d'un corps absorbeur de neutrons
combustibles pour réacteur nucléaire.

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique No. 416.767
du 10 septembre 1982 en faveur de B.M. ARGALL, P.J.KUCHIRKA
et K.C. RADFORD.

" Procédé pour la fabrication d'un corps absorbeur de neutrons combustibles pour réacteur nucléaire ".

L'invention concerne un procédé pour la fabrication
5 de corps absorbeurs de neutrons, combustibles, pour réac-
teurs nucléaires, et se rapporte particulièrement à des
absorbeurs de neutrons dans lesquels le composant ou
l'élément, absorbant les neutrons est un composé du bore.
Comme le décrivent les demandes de brevet U.S Serial
10 Nº 352 686 et 352 751 (Radford et al.) déposées le 26
Février 1982, les principaux composés du bore, absorbeurs
de neutrons, sont le carbure de bore, B_4C , et le borure
de zirconium ZrB_2 . Les absorbeurs de neutrons sont des
boulettes céramiques qui contiennent le composé du bore
15 inclus dans une matrice d'une matière hautement réfrac-
taire. Les matières réfractaires principales sont l'oxy-
de d'aluminium, Al_2O_3 , et l'oxyde de zirconium ZrO_2 . Cette
invention possède son utilité uniquement en ce qui con-
cerne les céramiques, absorbeurs de neutrons, dans les-
20 quels B_4C et/ou ZrB_2 sont encapsulés dans une matrice
faite d' Al_2O_3 et/ou de ZrO_2 . Dans la mesure où cette
invention pourrait être applicable à des absorbeurs de
neutrons comprenant d'autres composés du bore et/ou d'au-
tres matières constituant la matrice, ou dans lequel les
25 éléments absorbeurs de neutrons sont autres que le bore,
mais font preuve des mêmes propriétés de gonflement que

les composés du bore, cette demande rentre dans l'esprit des équivalents de cette invention suivant la doctrine des équivalents telle que cette doctrine est définie et expliquée par la Cour Suprême S.S dans Graver Tank & Mfg.

5 Co., Inc. et al. contre Linde Air Products Co. 339 U.S 605 ; 70 S Ct 1017 (1950).

Dans la mise en pratique des inventions décrites dans les demandes Radford et al. mentionnées ci-dessus, il a été produit, dans l'ensemble, des boulettes céramiques 10 constituant des absorbeurs de neutrons satisfaisants.

Toutefois, on a parfois constaté la fêlure ou l'émitement de ces boulettes absorbeurs de neutrons où l'élément absorbeur de neutrons est un composé du bore. Ce sera donc un objet de l'invention que de remédier à ce défaut 15 et de réaliser des boulettes absorbeurs de neutrons dont on puisse être sûr qu'elles ne se fêleront pas ni ne s'émettent.

Cette invention résulte de la constatation de ce qu'en dépit de la porosité des céramiques produites comme 20 il est décrit dans les demandes Radford et al. mentionnées plus haut, il peut arriver que quelques particules de composé du bore qui se trouvent dans les céramiques soient étroitement enfermées en contact avec la matière de la matrice qui les entoure. Dans ces circonstances, 25 l'expansion, pour cause de dilatation thermique, et le gonflement, pour cause d'irradiation par des neutrons, des particules de composé du bore, pendant que l'absorbeur de neutrons est en service, provoquent des contraintes dans la céramique qui entraîneront des fêlures ou un 30 émitement.

En conséquence, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un corps absorbeur de neutrons combustible pour réacteur nucléaire caractérisé en ce qu'on enrobe les particules de composé du bore d'un formateur de 35 pores, prépare une suspension de la poudre constituant la

7

matrice dans un liquide, mélange les particules de composé du bore enrobées du formateur de pores dans cette suspension, séche la pâte ainsi produite pour obtenir un mélange de particules de composé du bore enrobées et 5 de poudre formant la matrice, moule un corps cru avec ce mélange, et fritte ce corps cru et fait brûler le formateur de pores, de façon à former un corps fritté de composé du bore dans une matrice où essentiellement toutes les particules de composé du bore se trouvent dans un 10 espace vide de façon à s'adapter à la dilatation des particules de composé du bore pendant l'irradiation qui suivra.

Les fêlures ou émiettement mentionnés ci-dessus sont supprimés par l'enrobage des particules de composé 15 du bore avec un formateur de pores. Les particules ainsi enrobées sont mélangées dans une suspension de poudre devant constituer la matrice et ensuite les particules qui se trouvent dans la suspension sont séchées et compressées en un corps cru, et ce corps cru est fritté de 20 façon à former une céramique. Les formateurs de pores sont évaporés laissant des vides autour de sensiblement toutes les particules de composé du bore. Les particules de composé du bore peuvent se déposer, sous l'effet de la gravité, dans les vides créés, mais les vides dans 25 lesquels ces particules se déposent fournissent un espace suffisant à la dilatation libre des particules sans causer de contraintes internes dans la céramique. Il est plus probable, toutefois que les particules de composé du bore adhèreront sur la surface des pores en raison d'une 30 réaction chimique limitée avec la matière de la matrice, réalisant ainsi un certain degré d'intégration entre les deux phases de matière.

Afin de faire mieux comprendre l'invention, on décrira ci-après à titre d'exemple, un mode de réalisation 35 approprié avec référence au graphique joint montrant le

détail de l'écoulement dans la suite des étapes de fabrication des boulettes céramiques d'absorbeur de neutrons.

La poudre de composé du bore est mélangée intimement dans une solution de formateur de pores. D'une façon 5 caractéristique, le composé du bore est le B_4C naturel contenant environ 20 % de B^{10} . La grosseur moyenne des particules de poudre se situe entre 5 et 30 microns. On préférera une grosseur moyenne de 5 à 15 microns. Les particules doivent être tamisées pour exclure les particules dont le diamètre dépasserait 60 microns. Un formateur de pores types est le méthacrylate de polyméthyle (PMMA) dissous dans la méthyléthylcétone (MEK) : On préférera une bouillie contenant 100 g de B_4C dans 200 g d'une solution à 20 % de PMMA dans la MEK, mélangée dans 15 un agitateur alimentaire du type à cisaillage pour assurer une bonne dispersion du B_4C .

Comme autres liants pouvant former des pores, on peut citer les stéarates organiques, le butyral de polyvinyle, la cire de paraffine, la vaseline et le latex. 20 On peut utiliser soit un liquide organique que l'on fait évaporer ensuite, soit un liant que l'on puisse liquéfier sous l'effet de la chaleur.

Il est important que le liant formateur de pores ne se dissolve pas dans le système liant utilisé pour 25 former l'absorbeur céramique.

Le mélange est ensuite séché donnant des particules enrobées par le formateur de pores. Généralement, on dessèche la solution pendant que le composé du bore s'y trouve mélangé. La poudre peut demander un tamisage pour 30 éliminer les particules agglomérées. L'enrobage présente en général une épaisseur de 0,025 mm, mais suivant l'importance du vide désiré, cette épaisseur peut être supérieure ou inférieure à cette dimension.

La poudre destinée à la matrice, en général Al_2O_3 , 35 est broyée et mélangée séparément du composé du bore,

7

dans un liquide, en général de l'eau, avec un agent mouillant, un agent tensio-actif, et un défloculant, pour produire une suspension. La dimension moyenne des particules d' Al_2O_3 est de 1 à 20 microns. Les agents mouillants, 5 tensio-actifs et défloculants sont énumérés dans la demande de brevet U. S. Serial N° 352 686. Les composants d'une suspension type sont :

	Linde A Al_2O_3 en poudre	200 g
	Agent mouillant Lomar PWA	4 g
10	Eau distillée déminéralisée	280 g

Le composé du bore enrobé, sec, est ajouté à cette suspension tout en mélangeant intimement. La quantité de B_4C dans le mélange peut aller de 1 à 25 % en poids de la quantité d' Al_2O_3 , en général.

15 On ajoute à la suspension des liants et plastifiants organiques. Les liants et plastifiants sont énumérés dans la demande de brevet U.S Serial N° 352 686. En général, la suspension contiendra 15 % en poids de particules de B_4C enrobées, basé sur le poids initial de Al_2O_3 en poudre. 20 On ajoute ensuite entre 1 et 3 % en poids de PVA (polyvinylalcool) comme liant, avec environ 0,25 à 0,75 % en poids de Carbowax 200 comme plastifiant.

25 Ce mélange est agité pour assurer une bonne dispersion du B_4C et du système liant dans la suspension d' Al_2O_3 . On procède ensuite aux opérations suivantes :
 - Sécher la suspension par atomisage,
 - Tamiser le mélange de poudres résultant pour éliminer les agglomérats,
 - Verser la poudre d' Al_2O_3 - B_4C dans un moule.
 30 - Mouler un corps cru par pression isostatique. La pression peut varier entre 350 et 4.200 kg/cm². Une pression de 2.100 kg/cm² peut être considérée comme convenable.
 - Pré-fritter la masse crue. Cette opération est facultative et sert à éliminer les liants volatils et autres

7

composants organiques.

- Fritter la masse obtenue pour la mettre à dimension, brûlant le formateur de pores en commun avec le liant et le plastifiant. En général, la température de fritage est d'environ 1500°C. Le formateur de pores étant éliminé, il reste des vides autour de sensiblement toutes les particules de B_4C .
- Emeuler la surface extérieure des corps obtenus.
- Couper à longueur les boulettes des corps obtenus.



897727

7

G R A P H I Q U E

- (1) Mélanger les particules de composé du bore dans une solution de formateur de pores
- (2) Sécher pour former des particules enrobées
- 5 (3) Mélanger le composé du bore à la suspension
- (4) Ajouter des liants organiques et plastifiants à la suspension
- (5) Sécher la suspension par atomisage
- (6) Tamiser
- 10 (7) Verser la suspension séchée tamisée dans un moule
- (8) Mouler un corps cru sous pression isostatique
- (9) Préfriter la masse crue (facultatif)
- (10) Fritter la masse à la dimension voulue en chassant le formateur de pores par combustion
- 15 (11) Rectifier la surface extérieure
- (12) Couper les boulettes à longueur
- (13) (Case en haut à droite)
Mélanger la poudre formant la matrice dans un liquide avec un agent mouillant, un agent tensio-actif, un défloculant, de façon à produire une suspension.
- 20

REVENTIONS

1°) Procédé pour la fabrication d'un corps combustible absorbeur de neutrons pour réacteur nucléaire, caractérisé en ce qu'on enrobe les particules de composé du bore avec un formateur de pores, prépare une suspension de poudre constituant la matrice dans un liquide, mélange les particules de composé du bore, enrobées avec le formateur de pores, dans la suspension, sèche la suspension ainsi produite pour obtenir un mélange de particules de composé du bore enrobées et de poudre formant la matrice, moule un corps cru à partir de ce mélange, et fritte ce corps cru en brûlant le formateur de pores pour former un corps fritté de composé du bore dans une matrice, toutes les particules de composé du bore se trouvant dans un espace vide pour s'adapter à la dilatation thermique des particules de composé du bore pendant l'irradiation qui suivra.

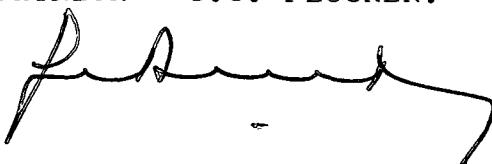
2°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé du bore est constitué par au moins un des composés carbure de bore (B_4C) et borure de zirconium (ZrB_2).

3°) Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matrice en poudre est composé d'un au moins des oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et oxyde de zirconium (ZrO_2).

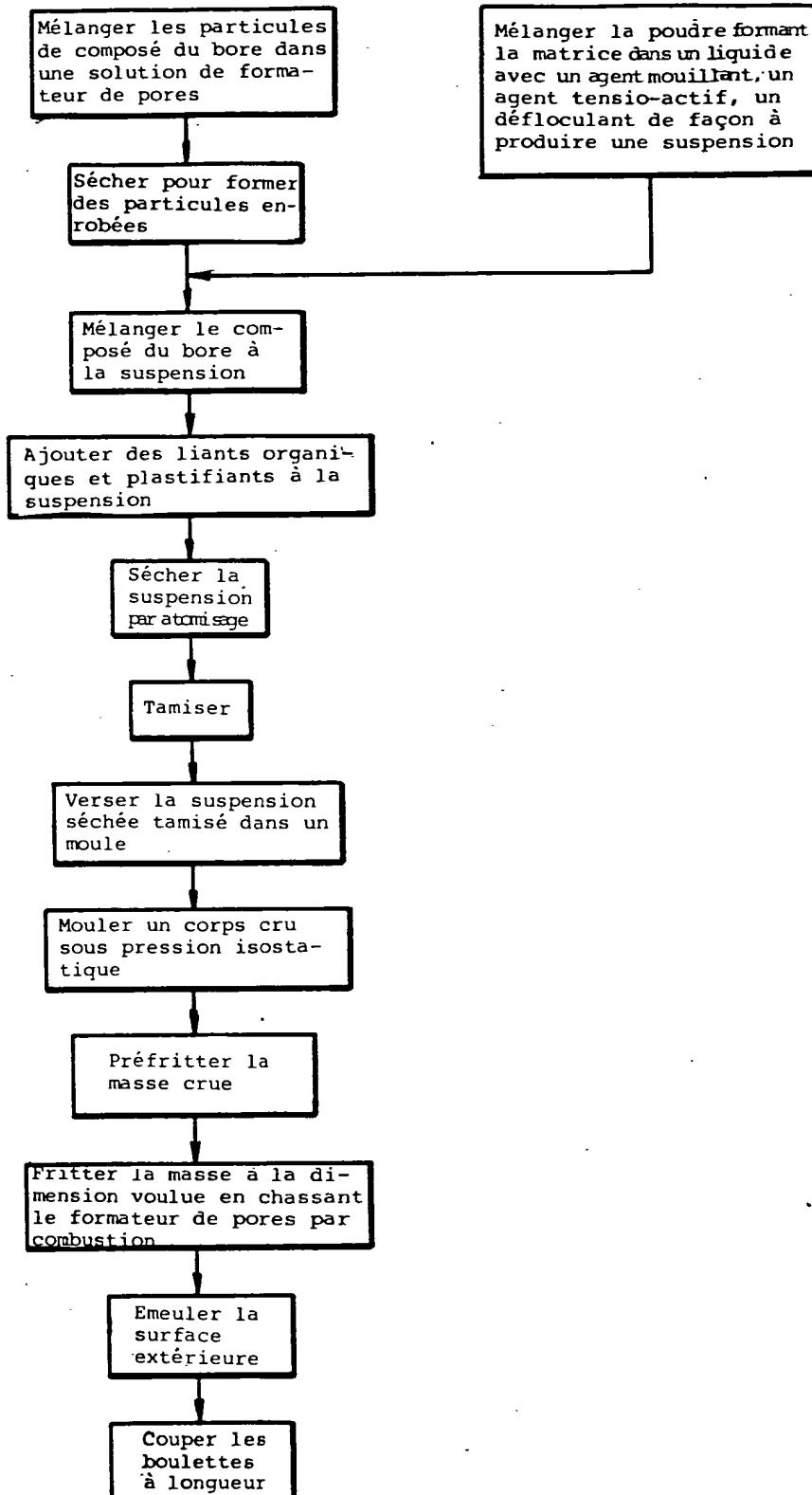
4°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules de composé du bore enrobées sont formées en mélangeant les particules de composé du bore dans une solution de formateur de pores et en séchant ensuite la solution.

5°) Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la solution de formateur de pores est séchée pendant qu'on y mélange le composé du bore.

Bruxelles, le 9 septembre 1983
P.Pon.de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.



09/07/83



Bruxelles, le 9 septembre 1983
 P. Pon de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION
 OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.