



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 287 998**

(51) Int. Cl.:
G21F 1/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99118989 .5**

(86) Fecha de presentación : **27.09.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1087408**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2001**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de un revestimiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales radioactivos.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

(73) Titular/es: **Metallveredlung GmbH & Co. KG.**
Hohscheider Weg 25
42699 Solingen, DE
GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH

(72) Inventor/es: **Wilbuer, Klaus Leo;**
Patzelt, Matthias;
Methling, Dieter;
Stelzer, Hermann y
Diersch, Rudolph

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un revestimiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales radioactivos.

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un revestimiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales reactivos. La invención se refiere también a un elemento de absorción fabricado según el procedimiento.

Para el tratamiento de materiales radioactivos procedentes del ámbito de la técnica de reactores nucleares, éstos se apantallan unos de otros según la tarea, material y estado, por ejemplo, para el cambio y/o para la comprobación, así como para el transporte y/o almacenamiento, para evitar otras reacciones nucleares por los neutrones inevitablemente irradiados. Para conseguir una absorción deseada de neutrones se fabrican habitualmente elementos de absorción en forma de cajas, bidones, tubos o configuraciones similares con formas diferentes que rodean un objeto emisor de neutrones y por ello lo apantallan. El empleo de elementos semejantes de absorción hace posible, por ejemplo, el almacenamiento compacto de elementos que emiten neutrones, en particular, elementos combustibles de centrales nucleares.

Del documento EP 0 385 187 A1 se conoce una estantería de almacenamiento de elementos combustibles en la que las placas de absorción forman un número de cajas que encierran los elementos combustibles en toda su longitud. Estos elementos de absorción son cajas o tubos de un material que absorbe neutrones, por ejemplo, acero al boro, un acero fino con una proporción de boro del 1 al 2%. Fuera del coste necesario de fabricación estos elementos de absorción son sumamente costosos y la eficacia está limitada a causa de la proporción limitada de boro. En el intento de aumentar la proporción de boro se ha controlado la deposición de una aleación de boro níquel. La proporción de boro puede aumentarse hasta el 8%, sin embargo, se aumentan también los costes aproximadamente en un factor 10, de forma que no viene al caso un empleo económico de tubos semejantes.

Para otros objetivos, por ejemplo, el transporte y/o el almacenamiento de materiales radioactivos se emplean procedimientos en los que se depositan capas de níquel sobre las superficies metálicas de los recipientes.

En el documento US-PS 4 218 622 se describen un elemento compuesto de absorción que presenta una lámina delgada de soporte o una chapa delgada de soporte, sobre la que se aplica una matriz polimérica en la que están depositadas partículas de carburo de boro. Como material de la lámina de soporte o de la chapa de soporte se emplea preferiblemente polímero endurecido con fibra de vidrio. Las partículas de carburo de boro están repartidas uniformemente en la superficie de la matriz polimérica con una concentración de boro de hasta 0,1 g/cm². En caso de un empleo de la parte compuesta de absorción en una estantería de almacenamiento de elementos combustibles, este elemento de absorción tiene un espesor de hasta 7 mm, está configurado en forma de una lámina o de una chapa y se suspende entre una pared interior y una pared exterior. Si se garantiza una distribución homogénea de las partículas de carburo de boro dispuestas en la superficie de la matriz polimérica durante mu-

cho tiempo, en particular, con vistas a una abrasión en la superficie, no puede tomarse el documento US-PS 4 218 622.

En el documento EP 0 016 252 A1 se describe un procedimiento para la fabricación de un elemento de absorción que absorbe neutrones. En el procedimiento, mediante pulverización de plasma se aplica carburo de boro sobre un sustrato junto con una sustancia metálica, integrándose el carburo de boro en una matriz de una sustancia metálica. El procedimiento se realiza además, de forma que se evita una oxidación del boro. El elemento de absorción así fabricado debe ser estable frente a un medio líquido, que está presente, por ejemplo, en una pila de almacenamiento de elementos combustibles. El espesor de la capa de metal y carburo de boro aplicada mediante la pulverización de plasma es al menos de 500 µm. La proporción del carburo de boro es aproximadamente del 50% en volumen. Como sustancia metálica se tienen en cuenta aluminio, cobre y acero inoxidable, conteniendo el sustrato la misma sustancia metálica que la capa aplicada. Para conseguir una absorción eficaz de neutrones es necesaria una capa relativamente gruesa de carburo de boro, en particular, el espesor de la capa es de 3 a 6 mm.

Del documento DE-AS 1 037 302 y del DE 2 361 363 se conoce proveer tubos, en particular, latas de conserva, con material de absorción sobre su superficie exterior por métodos electrolíticos para la protección frente a radiaciones radioactivas. Con respecto a los procesos y dispositivos tecnológicos para la realización técnica de las transformaciones de material y los cambios de estado físico-químicos para la aplicación de los materiales de absorción no puede tomarse información del documento DE-AS-1 037 302 y del DE 2 361 363.

Del documento EP 0 055 679 A2 se conocen procedimientos para la fabricación de elementos de apantallamiento, aplicándose carburo de boro en un procedimiento de revestimiento por plasma sobre la superficie del elemento de apantallamiento, o se esparce carburo de boro en polvo sobre la superficie después de un niquelado previo electrolítico o químico del elemento de apantallamiento, y a continuación se niquela después electrolítica o químicamente el elemento de apantallamiento. Después de este procedimiento pueden aplicarse solo pequeñas cantidades de carburo de boro sobre la superficie en órdenes de magnitud del 20% en peso con respecto al níquel. Por consiguiente se necesitan capas muy gruesas de forma que estos procedimientos ya conocidos no son económicos. En la práctica no se han empleado más estos procedimientos ya que no pueden realizarse concretamente de forma tecnológica. La aplicación de un polvo sobre la superficie en el sentido de esparcir no es una medida que garantice una producción industrial asegurada.

Todos los procedimientos ya conocidos y los elementos de apantallamiento fabricados después pueden verse como no rentables en el sentido de grandes costes de fabricación y un gran coste de material. Más allá está restringida la variabilidad de la forma de los elementos de apantallamiento y la ampliación de las posibilidades de empleo.

Del documento US-A-3,625,821 se conoce un elemento combustible para reactores nucleares que presenta un tubo de material combustible con una superficie interior que está revestida con un metal de apoyo con una pequeña sección de captura de neutrones,

en cuya capa están almacenados los venenos combustibles del reactor. Como venenos del reactor pueden servir los compuestos de boro.

La fabricación de acero al boro es sumamente costosa. El acero se funde y se enriquece boro por costosos procedimientos hasta valencia 10 y se mezcla con el acero fundido. Se produce un acero al boro de 1,1 a 1,4% en peso de boro. Este acero puede muy difícil trabajarse, es sumamente frágil y se suelda mal. Elementos de apantallamiento fabricados así tienen un peso extraordinariamente elevado con propiedades medias de absorción. Por ejemplo, se conocen recipientes interiores de almacenamiento fabricados de acero al boro, así llamadas cestas, para el almacenamiento intermedio de los elementos combustibles que presentan un peso de aproximadamente 10 Tm.

Del documento WO 98/59344 se conoce un procedimiento para la fabricación de un revestimiento para la absorción de neutrones, proveyéndose superficies correspondientes de un elemento de apantallamiento con una capa níquel/boro, estando presente en el baño de dispersión boro en forma elemental o de carburo de boro. Pueden obtenerse elevados ratios de incorporación de boro, sin embargo, está limitado el ratio de incorporación en caso de empleo de boro en forma elemental y el revestimiento presenta una gran dureza y por consiguiente una elevada fragilidad. El carburo de boro solo tiene pobres propiedades conductoras, todo lo más propiedades de semiconductor, y por consiguiente electrolíticamente puede dirigirse difícilmente o en absoluto. Por ello se producen sólo estructuras lentas de capa y malas configuraciones de capa. Por el movimiento relativo generado se produce una cierta accidentalidad en la estructura de capa. Por ello el procedimiento resulta en total muy costoso, por que es muy exigente respecto a los materiales empleados, la gestión del procedimiento y similares.

Partiendo del estado de la técnica ya conocido la presente invención tiene el *objetivo* de mejorar ulteriormente un procedimiento para la fabricación de un revestimiento o de los elementos de apantallamiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales radioactivos, que pueda aplicarse sencilla y económicamente, aumente la efectividad de la absorción, permita mayor variabilidad respecto a los materiales base y la forma de los elementos de apantallamiento, pueda dirigirse bien tecnológicamente y haga posible en particular la fabricación de elementos de absorción más ligeros con al menos las mismas calidades de absorción.

Para la *solución* técnica de este objetivo se propone según la reivindicación 1 un procedimiento para la fabricación de un revestimiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales radioactivos.

Se ha mostrado que la configuración, por ejemplo, de una capa de níquel boro en un baño de dispersión por movimiento relativo periódico entre la superficie a revestir y el baño de dispersión trae consigo muy buenos resultados. Mediante el empleo de compuestos conductores de elementos con una gran sección de captura de neutrones se produce una buena dirigibilidad electrolítica, y se ha mostrado sorprendente que las ratios de incorporación pueden aumentarse considerablemente. Por ello resulta la posibilidad de configurar espesores de capa mucho más pequeños.

Como elementos con una gran sección de captura de neutrones vienen a cuenta elementos del grupo

del boro, también en la forma elemental o de carburo de boro, gadolinio, cadmio, samario, europio o disprosio. La gran sección de captura de neutrones ayuda por el tamaño de la sección transversal de captura para neutrones del elemento correspondiente. Como compuestos conductores se han demostrado como especialmente buenos para ser empleados en particular compuestos metálicos. En este caso pueden nombrarse boruros metálicos, como por ejemplo, boruro de hierro, boruro de níquel y similares. La enumeración es a modo de ejemplo y puede ampliarse con respecto a los elementos nombrados. La conductividad ayuda por la buena dirigibilidad electrolítica de forma que el procedimiento puede dirigirse bajo condiciones límite menos exigentes con elevada seguridad y reproducibilidad.

Como elemento metálico electrolítica o autocatalíticamente apantallable vienen a cuenta en particular níquel, cadmio o cobre. El elemento con una gran sección de captura de neutrones o sus compuestos se introducen en esta matriz metálica con el efecto correspondiente.

Con ventaja especial se propone emplear isótopos de los elementos correspondientes que presenten una sección de captura de neutrones aumentada. Así se conoce, por ejemplo, que el empleo de ^{11}B significa una sección de captura de neutrones de 0,005 barnios, mientras que el empleo del isótopo ^{10}B significa 3837 barnios. Por ello se producen los espesores posibles de capa más pequeños.

Se produce por consiguiente a causa de las ratios de almacenamiento una efectividad mucho más grande. Las capas de absorción están en los órdenes de magnitud de hasta $800\text{ }\mu\text{m}$. Más allá es una ventaja especial la independencia del procedimiento del material base. De forma ventajosa puede emplearse material base inorgánico, por ejemplo, acero, acero fino, acero al boro, titanio, aluminio, cobre, níquel y similares, inclusive aleaciones correspondientes. A pesar de su carácter orgánico puede considerarse como material base material de fibra de carbono. El material de fibra de carbono presenta la ventaja especial de la fabricabilidad galvanotécnica del elemento de absorción.

También existe según la invención la posibilidad de fabricar el elemento de absorción en estado terminado o en partes individuales. A causa de la independencia del material base pueden emplearse de forma muy sencilla materiales trabajables. Por otro lado pueden prefabricarse completamente también formas complicadas de elementos de absorción, recipientes, cestas y similares y a continuación revestirse según la invención.

A causa del elevado ratio de incorporación es extraordinariamente efectivo el apantallamiento, de forma que las capas pueden ser extremadamente delgadas. Por consiguiente son posibles ahorros de peso de hasta el 50% con respecto a los elementos de apantallamiento fabricables según los procedimientos convencionales. Los recipientes interiores de almacenamiento (cestas) empleados actualmente en el programa de recipientes para el almacenamiento de elementos combustibles de hasta ahora aproximadamente 10 Tm pueden fabricarse ahora según el procedimiento según la invención en órdenes de magnitud de 4 a 6 Tm.

El material base puede prefabricarse como pieza terminada o pieza individual de forma que pueden for-

marse elementos terminados de absorción de las piezas individuales. La composición de los elementos de absorción o de las partes de los elementos de absorción para puntos de almacenamiento o cestas de soporte completos puede fabricarse por compuestos en arrastre de forma o de fuerza. La invención hace posible también el revestimiento de estanterías para almacenamiento y cestas de soporte. El revestimiento en el baño de dispersión se realiza química o electrolíticamente.

El movimiento relativo entre la superficie a revestir y el baño de dispersión puede realizarse, por ejemplo, por un movimiento del elemento a revestir en el baño de dispersión. De forma conocida se proporcionan elementos como boro y similares, de forma que una renovación o trasvase de la dispersión prácticamente no es posible económicamente. Cualquier agregado de renovación o trasvase sería desgastado en el tiempo más breve. Sin embargo, por el movimiento relativo debe conseguirse por un lado una todavía buena mezcla o una mezcla repetida de la dispersión, por otro lado una conducción orientada de la dispersión sobre la superficie a revestir. Junto al movimiento del elemento mismo puede moverse también todo el dispositivo de revestimiento con la finalidad de generar el movimiento relativo. Así puede pensarse, por ejemplo, la realización del revestimiento en un tipo de tambor. El movimiento relativo puede realizarse también por movimiento mecánico del baño, inyección de gas, en particular aire, apoyo de ultrasonidos, así como combinación de ellos.

Con ventaja especial se propone con la invención que la superficie a revestir se disponga en el baño de dispersión señalando hacia arriba. Por consiguiente se piensa que la superficie a revestir se dispone en el baño de dispersión de forma que a causa de la fuerza de gravedad las partículas que se encuentran en la dispersión bajan en la superficie. Esta forma de disposición según la invención, en particular en combinación con la generación periódica de un movimiento relativo entre la superficie y el baño de dispersión favorece resultados sobresalientes de revestimiento.

Con ventaja especial se propone con la invención que el procedimiento de revestimiento se realice en una cubeta de vidrio o cerámica. Por ello se garantiza una pureza especial del baño de dispersión.

Con la invención se expone un procedimiento fácilmente realizable, económico y muy efectivo para la fabricación de elementos de absorción para la absorción de neutrones, que hace fabricables en particular elementos de absorción independientes del material de base que en caso de efectos de absorción comparables son considerablemente más ligeros que elementos conocidos de apantallamiento.

La invención se refiere más allá a elementos de absorción fabricados por el procedimiento descrito según las reivindicaciones 1 - 13. Éstos se caracterizan por que presentan un revestimiento formado por un elemento con una gran sección de captura de neutrones y níquel, con una proporción del elemento o su compuesto con una gran sección de captura de neutrones de hasta el 60% en volumen, mejor dicho del 40% en volumen. El espesor de capa es en 350 a 500 μm hasta 800 μm , estando configurada la capa de un material base inorgánico como acero, titanio, cobre o similares. Pueden realizarse espesores de capa hasta 2000 μm . La configuración se realiza químicamente, mejor dicho electrolíticamente. El elemento de apantallamiento puede estar recubierto en forma terminada o estar compuesto de partes individuales revestidas individualmente. Como electrolito viene al caso, por ejemplo, fósforo-níquel sin corriente exterior o níquel electrolítico.

En un ensayo se han revestido electrolíticamente placas convencionales de acero en un baño de dispersión de carburo de boro/níquel. Además, se han girado las placas cada media hora en el baño y se han movido periódicamente arriba y abajo para producir, por un lado, un movimiento relativo entre las superficies y el baño de dispersión, por otro lado, para disponer la superficie a revestir señalando hacia arriba en el baño. Se podría integrar carburo de boro en la matriz de níquel en el rango de 40% en volumen como se desprende de análisis posteriores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un revestimiento para la absorción de los neutrones producidos por la reacción nuclear de materiales radioactivos, en el que al menos una parte de un elemento compuesto de un material base está provisto en sus superficies predeterminadas para ello, en un baño de dispersión, de una capa formada por un elemento con una gran sección de captura de neutrones y por un elemento metálico que puede depositarse por electrólisis o autocatálisis, produciéndose un movimiento relativo durante el proceso de revestimiento al menos periódicamente entre la superficie a revestir y el baño de dispersión, y empleándose como elemento con una gran sección de captura de neutrones al menos un elemento del grupo comprendido por boro, gadolinio, cadmio, samario, europio o disprosio, **caracterizado** porque el elemento con una gran sección de captura de neutrones está presente en el baño de dispersión en un compuesto eléctricamente conductor y se deposita con una proporción de más del 20% en volumen en el revestimiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea uno de los elementos del grupo níquel, cadmio o cobre como elemento metálico depositable por electrólisis o autocatálisis.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se emplea un compuesto metálico como compuesto conductor del elemento con una gran sección de captura de neutrones.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se emplea boro metálico como compuesto conductor del elemento con una gran sección de captura de neutrones.

5. Procedimiento según una de las reivindicacio-

nes precedentes, **caracterizado** porque el elemento con una gran sección de captura de neutrones se emplea en forma de un isótopo con una sección de captura de neutrones aumentada.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el movimiento relativo se produce por el movimiento del elemento a revestir.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el movimiento relativo se produce por la inyección de gas y/o la aplicación de ultrasonidos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la formación de la capa se realiza químicamente.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la formación de la capa se realiza electrolíticamente.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se produce una capa de un espesor de hasta 800 μm .

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el elemento con una gran sección de captura de neutrones o sus compuestos se integran en la matriz metálica con hasta el 60% en volumen.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el baño de dispersión se mezcla al menos periódicamente durante el proceso de revestimiento.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza en una cubeta de vidrio o cerámica.

14. Elemento de absorción fabricado por el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 - 13.