

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 736 748

②① N° d'enregistrement national : **95 08550**

⑤① Int Cl⁶ : G 21 F 1/00, 1/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.07.95.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.01.97 Bulletin 97/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE EUROPEENNE DU
ZIRCONIUM CEZUS SOCIETE ANONYME — FR.*

⑦② Inventeur(s) : SIBONY MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : CABINET LAVOIX.

⑤④ **MATERIAU ABSORBANT LES NEUTRONS, ET SON UTILISATION.**

⑤⑦ Le matériau absorbant les neutrons comporte un liant
et des particules d'une matière contenant du hafnium dis-
persées dans le liant. De préférence, le liant est constitué
par un ciment ou une matière polymère et les particules
sont en oxyde de hafnium.

FR 2 736 748 - A1



L'invention concerne un matériau absorbant les neutrons ou matériau neutrophage.

Des matériaux neutrophages sont utilisés dans les installations nucléaires telles que les réacteurs nucléaires, les usines de retraitement de combustible nucléaire irradié, les enceintes de stockage de matières radio-actives ou toute autre installation destinée à contenir des matières radio-actives.

Les matériaux neutrophages doivent assurer le piégeage des neutrons émis par les matières traitées ou stockées à l'intérieur de l'installation. De manière à réaliser le piégeage des neutrons dans un très large spectre d'énergie, le matériau neutrophage doit comporter un élément modérateur dont le rôle est d'amener les neutrons à un niveau énergétique optimal (thermique ou épithermique) pour favoriser leur capture par un élément à forte section efficace d'absorption neutronique. En outre, le matériau doit présenter de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne stabilité sous irradiation et doit pouvoir être mis en oeuvre sans difficulté, pour la réalisation de parois d'isolation ou de joints entre des éléments de paroi.

Pour répondre à ces exigences, on a proposé d'utiliser des matériaux neutrophages constitués par un liant dans lequel sont dispersées des particules d'un élément chimique absorbant les neutrons.

On a par exemple proposé d'utiliser des ciments renfermant un composé minéral à base de bore assurant une forte absorption des neutrons.

On a également proposé des matériaux neutrophages comportant un composé chimique à base de métal tel qu'un oxyde sous forme dispersée dans un ciment, éventuellement en combinaison avec un composé de bore.

On a également proposé d'utiliser, comme matériau neutrophage, un matériau fritté obtenu à partir de pou-

dres renfermant des composés métalliques, par exemple des oxydes et des sulfures de cadmium.

Les additifs incorporés au ciment et en particulier les composés de bore ont l'inconvénient de retarder
5 ou d'annihiler la prise des ciments classiques, d'augmenter le gonflement des ciments et de diminuer leurs caractéristiques mécaniques à la traction et à la compression.

En outre, les composés métalliques généralement utilisés pour la réalisation des matériaux absorbant les
10 neutrons ne permettent pas d'assurer une bonne absorption des neutrons dans un large spectre de fréquence. En particulier, ces matériaux présentent une efficacité limitée en ce qui concerne la modération et le piégeage des neutrons rapides.

15 Le but de l'invention est donc de proposer un matériau absorbant les neutrons comportant un liant et des particules d'une matière contenant un métal, dispersées dans le liant, ce matériau ayant d'excellentes propriétés d'absorption des neutrons dans un très large
20 spectre d'énergie incluant les neutrons rapides et pouvant être réalisé sous la forme d'un ciment dont les caractéristiques mécaniques et les caractéristiques de prise sont satisfaisantes.

Dans ce but, le métal contenu dans la matière des
25 particules est essentiellement constitué par du hafnium.

De préférence, les particules sont constituées principalement par des particules d'oxyde de hafnium.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire, à titre d'exemple non limitatif, des
30 matériaux neutrophages suivant l'invention et en particulier des matériaux constitués par un ciment incluant des particules d'oxyde de hafnium.

Le matériau neutrophage peut également être constitué par un matériau polymère renfermant un composé de
35 hafnium qui peut être un composé chloré ou oxydé.

L'élément hafnium présente l'avantage d'être un très bon absorbant neutronique dans le domaine épithermique.

5 Entre 1 eV et 10 eV, on compte sept résonances avec des valeurs maximales de section efficace d'absorption de l'ordre de plusieurs milliers de barns. De 10 à 110 eV, on compte une trentaine de résonances dont les valeurs maximales de section efficace d'absorption se situent entre 30 et 140 barns.

10 La section efficace d'absorption des neutrons rapides dont l'énergie est comprise entre 0,05 MeV et 3 MeV est comprise entre 7 et 10 barns, cette valeur étant cinq fois plus élevée que dans le cas du bore.

15 De manière générale l'élément hafnium présente des caractéristiques sensiblement supérieures en ce qui concerne l'absorption des neutrons, aux caractéristiques correspondantes des éléments généralement utilisés dans les matériaux neutrophages. En particulier, les caractéristiques du hafnium sont sensiblement supérieures aux
20 caractéristiques du bore.

 En outre, une qualité supplémentaire et importante du hafnium comme absorbeur des neutrons est que son efficacité est constante dans le temps, puisque les isotopes du hafnium créés par réaction avec les neutrons
25 sont eux-mêmes de bons absorbants neutroniques. Dans le cas d'éléments tels que le bore, la capture des neutrons fournit des produits de réaction qui ne sont pas de bons absorbants neutroniques.

 En outre, dans le cas du bore, le rayonnement
30 neutronique produit de l'hélium, de sorte que les matériaux contenant du bore ont une tendance au gonflement sous irradiation.

 Le hafnium soumis à un bombardement électronique ne libère pas d'hélium ou d'autres éléments susceptibles
35 de produire un gonflement du matériau neutrophage.

On va maintenant décrire deux exemples de réalisation de matériau suivant l'invention et les essais effectués sur l'un de ces matériaux dont le liant est constitué par un ciment hydraulique.

5 Exemple 1

On a préparé un matériau neutrophage suivant l'invention en incorporant de l'oxyde de hafnium à un ciment hydraulique.

10 L'oxyde de hafnium est préparé sous la forme de particules ayant une granulométrie comprise entre 0,1 et 100 μm . Les particules de hafnium sont mélangées dans une proportion d'environ 5 % en masse à un ciment hydraulique.

15 On utilise un ciment de la Société CALCIA fabriqué dans son usine de Rombas dont la référence normalisée est la suivante : CLC CEM VA32.5 PM ES CPI. L'oxyde de hafnium utilisé est l'oxyde HfO_2 ou hafnone.

20 L'utilisation de particules d'oxyde de hafnium de faibles dimensions permet d'obtenir un matériau parfaitement homogène.

25 On a également préparé, à titre comparatif, un matériau constitué uniquement par le ciment hydraulique dont la référence est donnée ci-dessus et un matériau constitué par le ciment hydraulique renfermant 10 % en masse d'oxyde de hafnium.

Après mélange des matériaux, on réalise le moulage d'éprouvettes des trois matériaux.

30 On a porté sur le tableau annexé, en-dessous de la référence des ciments utilisés avec ou sans addition d'oxyde de hafnium, les caractéristiques de retrait des éprouvettes lors de la prise, les caractéristiques de résistance en compression et en flexion et les caractéristiques de gonflement des éprouvettes.

35 Il apparaît que l'oxyde de hafnium est un accélérateur de prise du ciment, ce qui est un résultat tout-à-

TABLEAU

	Référence des ciments	ROMBAS CLC CEM VA 32.5 PM ES CP1	ROMBAS CLC avec 5 % d'oxyde	ROMBAS CLC avec 10 % d'oxyde
5	Retrait(μ /m) à: 3 jours 7 jours 28 jours	170 370 580	180 400 630	190 390 630
10	Résistances en compression (MPa) 1 jour 2 jours 7 jours 28 jours	5.0 13.9 28.7 51.1	6.3 14.3 28.2 48	6.5 13.2 26.2 44.3
15	Résistances en flexion (MPa) 1 jour 2 jours 7 jours 28 jours	1.4 3.4 6.0 9.5	1.9 3.5 6.0 9.3	2.0 3.2 5.8 8.6
20	Gonflement à : (en μ m) 3 jours 7 jours 28 jours	70 70 110	30 40 70	50 70 110
25				

fait remarquable et inattendu, puisque le bore qui est un élément utilisé de manière habituelle comme additif dans les matériaux neutrophages annihile la prise des ciments hydrauliques classiques.

5 Il apparaît également que l'ajout d'oxyde ne modifie que de manière très faible les valeurs de retrait des éprouvettes. Il apparaît également des essais comparatifs effectués, que l'addition de 5 % en masse d'oxyde de hafnium au ciment ne réduit que de manière très limitée les caractéristiques mécaniques des éprouvettes. Les
10 résistances en compression et en flexion après vingt-huit jours ne diminuent respectivement que de 6 et de 2 %, lorsqu'on ajoute 5 % d'oxyde de hafnium au ciment.

Avec 10 % en masse d'oxyde de hafnium, les valeurs de résistance en compression et en flexion diminuent respectivement de 14 et de 9 %.

Enfin, de manière tout-à-fait surprenante, les valeurs du gonflement à vingt-huit jours sont plus faibles de 40 % pour un ciment avec 5 % d'oxyde de hafnium que pour un ciment sans oxyde de hafnium.
20

En outre, si l'on compare les caractéristiques mécaniques d'un matériau suivant l'invention renfermant 5 % d'oxyde de hafnium à un matériau absorbant les neutrons tel que décrit dans le EP-A-0.106.759 renfermant un composé de bore, on s'aperçoit que les résistances mécaniques du matériau suivant l'invention renfermant 5 % en
25 masse d'oxyde de hafnium sont deux à trois fois plus élevées que les résistances correspondantes d'un ciment renfermant un composé boré.

30 L'addition d'oxyde de hafnium à un ciment classique, dans une proportion voisine de 5 % en masse ne dégrade donc pas les caractéristiques mécaniques du matériau obtenu.

Des essais ont montré que des résultats satisfaisants peuvent être obtenus en incorporant de l'oxyde de
35

hafnium à un ciment dans une proportion en masse comprise entre 3 et 7 %.

En outre, les essais effectués sur le matériau exposé à un bombardement neutronique d'énergie variable ont montré que le matériau suivant l'invention comportant un liant constitué par un ciment auquel est ajouté 5 % en masse d'oxyde de hafnium, est capable d'absorber les neutrons dont l'énergie est comprise entre 1 eV et 2 MeV.

Le matériau suivant l'invention est donc capable d'être utilisé efficacement dans le domaine épithermique et pour l'absorption de neutrons rapides.

En outre, les propriétés mécaniques du matériau suivant l'invention s'avèrent tout-à-fait satisfaisantes et comparables aux propriétés mécaniques d'un ciment classique.

Exemple 2

On a réalisé un matériau neutrophage suivant l'invention en mélangeant de la poudre d'un composé de hafnium tel qu'un composé chloré ou oxydé avec un matériau à base de polymère.

On a préparé de l'oxyde de hafnium ou hafnone dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire sous la forme d'une poudre dont la granulométrie est comprise entre 0,1 et 100 μm .

On introduit les particules de hafnone à raison d'environ 1 % en masse dans une résine enrichie en hydroxyde d'aluminium. On obtient un matériau neutrophage qui est moulé sous forme d'éprouvettes d'essai et de plaques d'absorption de neutrons.

Les mesures et essais effectués ont montré que la capacité d'absorption de la résine renfermant 1 % en masse de hafnone est identique à celle d'un matériau d'absorption connu, le plâtre polyéthylène boré (PPB).

En outre, la résine chargée en particules de hafnone constituant un matériau d'absorption suivant

l'invention présente deux avantages majeurs par rapport au PPB :

- une tenue au feu améliorée ;
- une mise en oeuvre simplifiée.

5 Ces propriétés satisfaisantes sont obtenues pour toute proportion de hafnone comprise entre 0,5 et 5 % en masse de la résine enrichie en hydroxyde d'aluminium.

10 Les matériaux neutrophages suivant l'invention s'avèrent donc supérieurs aux matériaux neutrophages suivant l'art antérieur, aussi bien dans le cas où ils sont constitués par un ciment renfermant de l'oxyde de hafnium que dans le cas où ils sont constitués par une résine renfermant un composé chloré ou oxydé du hafnium.

15 L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation qui ont été décrits.

20 C'est ainsi qu'on peut utiliser des composés de hafnium différents des oxydes ou des composés chlorés ou même du hafnium sous forme métallique, pour constituer des particules d'éléments absorbant les neutrons dispersées dans un liant, pour réaliser un matériau neutrophage.

 Suivant les composés du hafnium utilisés, les proportions pondérales de ce composé dans le matériau neutrophage peuvent être variables.

25 De manière générale, on obtient des matériaux neutrophages satisfaisants avec une proportion pondérale de l'élément hafnium dans le matériau voisine de 5 %.

30 Les matériaux neutrophages suivant l'invention peuvent être utilisés pour toute application nécessitant une protection neutronique.

REVENDICATIONS

1.- Matériau absorbant les neutrons comportant un liant et des particules d'une matière contenant un métal, dispersées dans le liant, caractérisé par le fait que le
5 métal contenu dans la matière des particules est essentiellement constitué par du hafnium.

2.- Matériau suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que les particules sont constituées essentiellement par des particules d'oxyde de hafnium.

10 3.- Matériau suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde de hafnium ont une granulométrie comprise entre 0,1 et 100 μm .

4.- Matériau suivant l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que le liant
15 est un ciment et que les particules d'oxyde de hafnium représentent une proportion pondérale de 3 à 7 % du matériau absorbant.

5.- Matériau suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde de hafnium
20 sont dans une proportion pondérale d'environ 5 % dans le matériau absorbant.

6.- Matériau absorbant suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le hafnium contenu dans le matériau représente une proportion pondérale d'environ
25 5 %.

7.- Matériau absorbant suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant est une matière à base de polymère et que les particules sont en un composé chloré ou oxydé du hafnium.

30 8.- Matériau absorbant suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que la matière à base de polymère est une résine enrichie en hydroxyde d'aluminium et que les particules sont en oxyde de hafnium.

9.- Matériau absorbant suivant la revendication
35 8, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde de

hafnium sont dans une proportion pondérale de 0,5 à 5 % dans le matériau absorbant.

10.- Matériau absorbant suivant la revendication 9, caractérisé par le fait que les particules d'oxyde de hafnium sont dans une proportion d'environ 1 % en masse dans le matériau absorbant.

11.- Utilisation d'un matériau absorbant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme matériau de protection exposé à des neutrons ayant une énergie comprise entre 1 eV et 2 MeV.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016 no. 424 (P-1415) ,7 Septembre 1992 & JP-A-04 143697 (POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEV CORP;OTHERS: 01) 18 Mai 1992, * abrégé *	1,11
A	---	2-6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 409 (P-931) ,11 Septembre 1989 & JP-A-01 148998 (NIPPON ATOM IND GROUP CO LTD;OTHERS: 01) 12 Juin 1989, * abrégé *	1,11
A	---	1,11
A	EP-A-0 405 050 (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES ;NISSHIN STEEL CO LTD (JP)) 2 Janvier 1991 * revendications 1,7 *	1,11
A	---	1,11
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 271 (P-889) ,22 Juin 1989 & JP-A-01 063892 (MITSUBISHI ATOM POWER IND INC) 9 Mars 1989, * abrégé *	1,4,11

	EP-A-0 106 759 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 25 Avril 1984 * abrégé *	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 Février 1996		Deroubaix, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		