

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **87810421.5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 9/00**

C 22 C 23/06, G 21 F 1/02

⑳ Date de dépôt: **27.07.87**

③① Priorité: **30.07.86 CH 3053/86**

④③ Date de publication de la demande:
02.03.88 Bulletin 88/09

⑥④ Etats contractants désignés: **DE ES FR GB IT**

⑦① Demandeur: **Planchamp, Claude**
4 rue Victor Hugo
F-60500 Chantilly (FR)

⑦② Inventeur: **Planchamp, Claude**
4 rue Victor Hugo
F-60500 Chantilly (FR)

⑦④ Mandataire: **Vuille, Roman et al**
c/o KIRKER & Cie S.A. 14, rue du Mont-Blanc Case
Postale 872
CH-1211 Genève 1 (CH)

⑤④ **Absorbeurs de radiations nucléaires.**

⑤⑦ Les absorbeurs métalliques de radiations nucléaires contiennent du gadolinium métallique sous forme d'alliage métallique choisi parmi l'une au moins des familles d'alliages suivantes: cuivre-gadolinium et magnésium-gadolinium, respectivement, chacune desdites familles d'alliages contenant de 0,05 à 95% en poids de gadolinium par rapport au poids total de l'alliage.

Ils peuvent en outre contenir des éléments additionnels tels qu'éléments neutrophages, éléments renforçateurs des propriétés physiques, mécaniques, technologiques, des fibres ou des éléments anti-corrosion.

Ils peuvent être notamment utilisés pour absorber des neutrons et des rayonnements γ et X.

Description

ABSORBEURS DE RADIATIONS NUCLEAIRES

La présente invention concerne des absorbeurs métalliques de radiations nucléaires. Elle a plus particulièrement pour objet des absorbeurs métalliques de radiations nucléaires contenant du gadolinium métallique sous forme d'alliage métallique choisi parmi l'une au moins des familles d'alliages cuivre-gadolinium et magnésium-gadolinium, respectivement, chacune desdites familles d'alliages contenant de 0,05 à 95% en poids de gadolinium par rapport au poids total de l'alliage.

L'importance des programmes énergétiques électronucléaires dans le monde et le développement des techniques nucléaires nécessitent des solutions de protection contre les radiations nucléaires (périphérie des réacteurs, transport et stockage des déchets radioactifs, machines nucléaires...). Il est donc de première importance et de première nécessité de concevoir et fabriquer des absorbeurs de radiations efficaces et compétitifs.

Les matériaux d'absorption doivent répondre aux critères suivants:

- en premier lieu, posséder des propriétés nucléaires spécifiques: grande section efficace de capture neutronique, faible émission de rayonnement secondaire, bonne stabilité dans le temps par rapport aux rayonnements;
- avoir un point de fusion élevé pour supporter l'échauffement engendré par l'absorption des rayonnements, et notamment des flux neutroniques;
- être bon conducteur de la chaleur pour faciliter le refroidissement vers l'extérieur;
- chaleur résiduelle pas trop importante (se dégageant sous forme de rayonnement après l'arrêt);
- résistance mécanique suffisamment grande;
- résistance à la corrosion par rapport au réfrigérant, ou dans l'atmosphère de travail;
- présenter une bonne stabilité par rapport à la chaleur et au rayonnement;
- coût compétitif, tant sur le plan de la matière première que dans la mise en oeuvre.

Tous les éléments absorbent plus ou moins les radiations nucléaires, mais ceux qui ont les propriétés neutrophages les plus marquantes sont: le cadmium, le bore, l'europium, le hafnium, le gadolinium.

Le cadmium a l'inconvénient d'être un produit très toxique pour l'organisme humain et son utilisation est strictement interdite dans de nombreux pays. De plus, son point de fusion (321°C) et sa température d'ébullition (761°C) sont très bas, et sa résistance à la corrosion en milieu aqueux est très mauvaise.

L'europium et le dysprosium, bien qu'ayant une grande section efficace de capture, donnent lieu à des applications très limitées, étant donné leur prix très élevé. Le matériau absorbeur le plus répandu et le plus connu sur le plan de la criticité est sans conteste possible le bore, qui est utilisé sous différentes formes: bore élémentaire, borures, carbure de bore, acide borique, oxyde, nitrure, etc. et de nombreux brevets ont été déposés.

La mise en oeuvre des matériaux à base de bore est délicate: le bore élémentaire a de mauvaises propriétés mécaniques, il est hautement oxydable à haute température et sa résistance à la corrosion est mauvaise; il faut alors l'insérer sous forme de composés chimiques définis dans diverses matrices, et ces matériaux composites posent des problèmes d'homogénéité et sont délicats de mise en oeuvre.

Le hafnium a des propriétés d'absorption très inférieures au bore pour les neutrons thermiques et épithermiques, son coût est élevé et sa mise en oeuvre délicate à cause de son oxydabilité.

Le samarium présente des propriétés neutrophages intéressantes, intermédiaires entre le bore et le gadolinium pour les neutrons thermiques, supérieures au bore et au gadolinium pour les neutrons intermédiaires et rapides. Toutefois, deux zones de faiblesse d'absorption subsistent par rapport au bore, la première entre 1 et 5 eV et la deuxième entre 30 et 40 eV.

Le gadolinium présente dans le spectre de neutrons thermiques la section efficace de capture la plus élevée de tous les absorbeurs connus. On peut observer que par exemple, pour des neutrons d'énergie initiale de 10^{-1} à 10^{-3} eV, sa section efficace de capture est environ 100 fois plus élevée que celle du bore. Par contre, dans la zone de neutrons épithermiques et des neutrons lents, le gadolinium a des propriétés d'absorption moins bonnes que le bore, mais cette faiblesse dans le spectre de neutrons peut être compensée par une augmentation du pourcentage pondéral de gadolinium dans l'alliage utilisé.

L'oxyde de gadolinium est déjà utilisé depuis de nombreuses années dans diverses installations nucléaires où, mélangé au combustible, il joue le rôle de modérateur. Mais son application à la confection d'absorbeurs de radiations pose des problèmes. En effet, l'oxyde, généralement disponible sous forme de poudre, doit être mélangé à d'autres produits en utilisant des technologies très complexes, et les mauvaises propriétés mécaniques rendent son application lors de la réalisation d'absorbeurs de forme compliquée, à la fois délicate et coûteuse. De plus, cet oxyde a une mauvaise conductibilité thermique et sa capacité d'absorption est relativement réduite par rapport à celle du gadolinium élémentaire.

C'est pourquoi le demandeur, conscient de l'intérêt de l'utilisation du gadolinium comme élément neutrophage, a cherché et trouvé le moyen d'en faire des absorbeurs de radiations nucléaires intéressants en l'alliant à d'autres matières métalliques.

Ces nouveaux absorbeurs sont caractérisés par le fait qu'ils constituent essentiellement deux familles d'alliages métalliques, une famille ayant pour métal de base le cuivre et une autre famille ayant pour métal de base le magnésium. Ces deux familles d'alliages présentent des intérêts complémentaires: les mélanges

Mg-Gd seront très légers mais par contre auront des propriétés mécaniques faibles, surtout à hautes températures. Les mélanges Cu-Gd, de densité beaucoup plus élevée, vont présenter de hautes propriétés mécaniques à froid et à hautes températures (jusqu'à 500°C) et une excellente conductibilité thermique. Dans ces deux familles, les propriétés d'absorption de radiations nucléaires sont données par la masse relative de gadolinium présente dans les matrices concernées. La capacité d'absorption d'un élément est définie par sa section efficace de capture neutronique, exprimée en BARN. A partir de cette section efficace σ , on peut obtenir un coefficient d'absorption μ grâce à la relation:

$$\mu = P N \frac{\sigma}{A}$$

μ est exprimé en cm^{-1}

P est la masse volumique du matériau en g/cm^3

A est la masse atomique en g

σ est la section efficace de capture en cm^2

N est le nombre d'Avogadro.

Pour calculer le coefficient d'absorption d'un alliage, il faut tenir compte de tous les éléments d'addition présents, et utiliser alors la formule:

$$\mu_{\text{alliage}} = P N \sum_i \frac{C_i \sigma_i}{A_i}$$

P = masse volumique de l'alliage

C_i = concentration pondérale de l'élément i dans l'alliage

σ_i = section efficace de l'élément i

A_i = masse atomique de l'élément i

En considérant un élément d'addition donné i, le coefficient d'absorption de l'alliage est directement fonction du pourcentage pondéral de cet élément dans l'alliage. Ainsi, pour tous les alliages Cu-Gd et Mg-Gd faisant l'objet du présent brevet, leur coefficient d'absorption sera directement fonction du pourcentage en poids de gadolinium.

Ces alliages Cu-Gd et Mg-Gd sont caractérisés essentiellement par le fait qu'ils comportent comme éléments principaux le magnésium ou le cuivre associé au gadolinium avec un pourcentage pondéral de gadolinium pouvant aller de 0,05% à 95% par rapport au poids total de l'alliage considéré. En-dessous de 0,05%, l'effet absorbant s'avère trop réduit, et au-dessus de 95% on tombe dans le cas du gadolinium métal dont l'oxydabilité est élevée, les propriétés technologiques peu intéressantes avec une faible conductibilité thermique, une mise en oeuvre difficile et un coût très élevé.

De préférence, on se situera avec les alliages de la famille Cu-Gd de 0,05% à 30% de Gd, ou de 75% à 95% de Gd, et avec la famille Mg-Gd, de 0,05% à 55% de Gd (tous ces pourcentages sont des pourcentages pondéraux).

Ces fourchettes, sans être exclusives, présentent les meilleurs compromis de propriétés technologiques et la teneur en gadolinium sera calculée en fonction du niveau d'absorption recherché.

Le cuivre et le magnésium utilisés peuvent être purs, ou alliés avec n'importe quels autres éléments d'addition qui vont permettre de renforcer les propriétés mécaniques des absorbeurs ou de modifier leurs propriétés technologiques (facilité de mise en oeuvre, résistance à la corrosion, usinabilité, soudabilité...). De même, parmi tous les éléments d'addition autres que le gadolinium, le cuivre et le magnésium, pourront être ajoutés d'autres éléments neutrophages tels que le samarium, l'euprium, le hafnium, le bore, le cadmium, le dysprosium, etc. où pourront être insérées des fibres (en alumine, en carbure de Si, en bore, en carbone...).

Les alliages cuivre-gadolinium ou magnésium-gadolinium présentent une très bonne facilité de mise en oeuvre par l'un au moins des procédés de fabrication choisis parmi le moulage, que ce soit en sable, en coquille, sous haute ou basse pression, le laminage à chaud ou à froid, l'extrusion, le forgeage, le formage sous vide...

Ces alliages donnent des structures parfaitement homogènes avec des sections efficaces de capture très régulière. La densité des mélanges va être variable en fonction des proportions de gadolinium introduites dans le cuivre ou le magnésium. A titre indicatif, le tableau I donne des valeurs de densité pour différentes compositions.

TABLEAU I

Densité de différents alliages Cu-Gd et Mg-Gd

Alliage	% pondéral de Gd	Densité
Cu-Gd	10	8,8
Cu-Gd	20	8,7
Cu-Gd	85	8,1
Mg-Gd	5	1,9
Mg-Gd	20	2,5

Si la densité des alliages Cu-Gd varie peu avec les additions croissantes de Gd (les deux métaux purs ont des densités très voisines), il n'en est pas de même pour la matrice magnésium dont la densité augmente très sensiblement au fur et à mesure que l'on ajoute du gadolinium.

La conductibilité thermique va fortement varier en fonction des alliages finalement retenus pour la fabrication des absorbeurs: les valeurs pour le cuivre pur, le magnésium pur et le gadolinium sont respectivement, en W/m²K (entre 0 et 150°C): 394, 155 et 8,8. Il y a une très grande différence de conductibilité thermique entre les trois métaux. La conductibilité thermique du matériau métallique absorbeur final va dépendre du mélange retenu (Cu-Gd ou Mg-Gd) et éventuellement des autres éléments d'addition introduits dans les alliages pour en améliorer leurs propriétés mécaniques, technologiques ou d'absorption. Cette notion de conductibilité thermique est importante et va fortement influencer le choix de la composition optimale recherchée pour le matériau absorbeur, car toute absorption de radiation (et spécialement la capture neutronique) s'accompagne d'un dégagement de chaleur qu'il faudra évacuer des parties chaudes vers les parties froides aussi rapidement que possible. On remarquera que la matrice cuivre est de ce point de vue la mieux placée.

D'une manière générale, les points de début de fusion des alliages Cu-Gd et Mg-Gd sont élevés, ce qui leur confère une très bonne stabilité à haute température, et qui leur permet de supporter sans problème l'échauffement provoqué par l'absorption des neutrons ou d'autres rayonnements. L'intervalle de solidification varie en fonction de la composition chimique et le tableau II indique quelques valeurs d'alliages étudiés.

TABLEAU II

Intervalles de solidification de quelques alliages Cu-Gd⁻
et Mg-Gd (pourcentages pondéraux)

Alliage	Début de solidification °C	Fin de solidification °C
Cu-Gd 10	1000	875
Cu-Gd 20	Composition eutectique 875	
Cu-Gd 80	740	668
Cu-Gd 84	Composition eutectique 668	
Mg-Gd 15	~ 625	~ 575

Les masses atomiques du gadolinium (157,25 g) et du cuivre (63,54 g) étant élevées, les radiations γ et X seront fortement absorbées par ces deux éléments, tandis que l'effet du magnésium est beaucoup plus faible. La résistance à la corrosion du cuivre, d'une manière générale, est peu ou pas affectée par la présence de gadolinium pour des teneurs inférieures à 20% en poids, et les propriétés de corrosion vont essentiellement dépendre de la nature des matrices cuivre utilisées. Par exemple, l'adjonction de nickel, de chrome, d'aluminium, d'étain... va améliorer les propriétés de corrosion. Pour ce qui est des alliages magnésium-gadolinium, la tenue à la corrosion des matrices magnésium est en général faible, et l'utilisation des alliages magnésium-gadolinium sera réservée de préférence à des utilisations en milieu non corrosif.

Au-delà de 250°C, la tenue à l'oxydation des alliages binaires Cu-Gd peut poser des problèmes: en effet, le cuivre commence à s'oxyder à partir de 250°C et l'oxyde de cuivre est soluble dans le cuivre. Il sera donc conseillé d'ajouter à la matrice des éléments d'addition tels que le chrome, le nickel, l'aluminium... Une addition de 0,5% de chrome, par exemple, supprime la sensibilité à l'oxydation du cuivre jusqu'à 700°C.

Aux basses températures, les familles d'alliages Cu-Gd et Mg-Gd ne présentent aucun signe de fragilisation.

Les absorbeurs de radiations doivent présenter des propriétés mécaniques élevées et aussi stables que possible à hautes températures. Pour ce faire, et en fonction du cahier des charges imposé, un choix judicieux des alliages Cu-Gd, Mg-Gd et de leurs éléments d'addition supplémentaires sera effectué. Le bon compromis devra être trouvé non seulement en fonction des caractéristiques mécaniques, mais aussi en fonction de la conductibilité thermique du poids, des caractéristiques nucléaires, des possibilités de mise en oeuvre. A titre d'exemple, le tableau III donne les résultats typiques d'essais mécaniques sur un alliage Cu-Gd5-Cr 0,5.

TABLEAU III

Propriétés mécaniques d'un alliage Cu-Gd5 - Cr 0,5
moulé ou corroyé à 20°C

Etat de l'alliage	Rm MPA	Rp 0,2 MPA	A %
Moulé état T4	230	100	25
Moulé état T6	370	280	15
Corroyé état T4	230	100	25
Corroyé état T6 (non écroui)	430	300	10

Le cas des alliages Mg-Gd est un peu particulier; en effet, le cuivre ne dissout pas de gadolinium à l'état solide. Par contre, le magnésium peut dissoudre jusqu'à 11% de gadolinium en poids aux environs de 550°C, et cette solidibilité n'est plus que de 2 ou 3% à température ambiante: cette particularité montre une possibilité de durcissement structural par trempe et revenu sur ces alliages binaires.

L'usinage et le soudage des alliages Cu-Gd et Mg-Gd, alliés ou non à d'autres éléments conventionnels, ne posent pas de problèmes particuliers et toutes techniques couramment utilisées dans la pratique pour ce type de matrice métallique conviennent.

A titre d'exemples d'application, on peut citer: les paniers de transport et de stockage de déchets nucléaires, les racks de piscine pour le stockage des éléments combustibles de réacteurs nucléaires, le blindage d'installations de décontamination, les abris anti-atomiques et les protections nucléaires en général. Les éléments de réacteurs nucléaires, le blindage d'appareils de contrôle utilisant des rayonnements ou des sources radioactives, le blindage de boîtiers électroniques, etc.

Préparation d'un alliage absorbeur de radiations nucléaires Cu-Gd 4-Cr 0,5

Dans un creuset de carbone, on place 10873 grammes de cuivre pur (lingots ou morceaux), 66 grammes de chrome et 492 grammes de gadolinium métallique sous forme de lingot. Le creuset est ensuite introduit dans un four à chauffage électrique ou à chauffage par induction: la fusion du métal peut être opérée sous vide ou sous atmosphère inerte.

Les métaux placés dans le creuset sont chauffés jusqu'à 1200°C durant 1 heure, puis le mélange résultant est maintenu durant 1 heure à 1100°C pour permettre l'obtention d'une masse liquide parfaitement homogène. Le four est ensuite ouvert, le sommet du creuset débarrassé de ses incrustations et son contenu versé dans un moule tel un moule à lingot, qui peut être refroidi à l'eau.

Une fois la préforme obtenue par moulage ou la mise en lingot, l'alliage obtenu peut être mis dans sa forme définitive à l'aide des techniques de transformation usuelles, telles l'usinage, le forgeage, le laminage ou l'extrusion.

Revendications

1. Absorbeurs métalliques de radiations nucléaires contenant du gadolinium métallique sous forme d'alliage métallique choisi parmi l'une au moins des familles d'alliages cuivre-gadolinium et magnésium-gadolinium, respectivement, chacune desdites familles d'alliages contenant de 0,05 à 95% en poids de gadolinium par rapport au poids total de l'alliage.

2. Absorbeurs métalliques selon la revendication 1, caractérisés en ce que la famille d'alliages cuivre-gadolinium contient de 0,05 à 30% ou de 75 à 95% en poids de gadolinium par rapport au poids total de l'alliage.

3. Absorbeurs métalliques selon la revendication 1, caractérisés en ce que la famille d'alliages magnésium-gadolinium contient de 0,05 à 55% en poids de gadolinium par rapport au poids total de

l'alliage.

4. Absorbeurs métalliques selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que les alliages métalliques contiennent un ou plusieurs éléments métalliques additionnels destinés à renforcer ou améliorer les propriétés mécaniques, physiques ou technologiques des absorbeurs.

5. Absorbeurs métalliques selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que les alliages métalliques contiennent un ou plusieurs éléments métalliques neutrophages additionnels.

6. Absorbeurs métalliques selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que les alliages métalliques contiennent des fibres, telles des fibres d'alumine, de carbure de silicium, de bore ou de carbone par exemple.

7. Absorbeurs métalliques selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que les alliages métalliques contiennent un ou plusieurs éléments métalliques additionnels destinés à renforcer ou améliorer la résistance à la corrosion des absorbeurs.

8. Utilisation des absorbeurs métalliques selon l'une des revendications 1 à 7 pour l'absorption de radiations nucléaires, en particulier les neutrons et les rayonnements γ et X.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 81 0421

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	FR-A-2 556 876 (CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES) * Revendications 1-5 * ---	1,6,8	C 22 C 9/00 C 22 C 23/06 G 21 F 1/02
Y	FR-A-1 470 828 (INSTITUT BADAN JADROWYCH) * En entier * ---	1,8	
A	US-A-3 245 782 (RAY) * Revendications 1-5 * ---	1,8	
A	FR-A-1 410 264 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Résumé I 1,2 * ---	1,8	
A	FR-A-2 555 611 (RHONE-POULENC) * Revendications 1,2; exemple 1, pages 9,10; exemple 2, pages 11,12; page 8, alinéas 3,4 * ---	1,8	
A	ELLIOTT: "Constitution of binary alloys, first supplement", éditeur McGraw Hill, 1965 * Gd-Mg: pages 465-466 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) C 22 C 9/00 C 22 C 23/06 G 21 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-11-1987	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			