

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 996 953 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

18.05.2005 Patentblatt 2005/20

(51) Int Cl.7: **G21F 1/08**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1997/003309

(21) Anmeldenummer: **97930391.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **24.06.1997**

WO 1998/059344 (30.12.1998 Gazette 1998/52)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BESCHICHTUNG ZUR ABSORPTION VON NEUTRONEN**

PROCESS FOR PRODUCING A NEUTRON-ABSORBING COATING

PROCEDE DE PRODUCTION D'UN REVETEMENT QUI ABSORBE DES NEUTRONS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE FR GB

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(73) Patentinhaber:

- **Metallveredlung GmbH & Co. KG**
42699 Solingen (DE)
- **GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH**
45127 Essen (DE)

• **DIERSCH, Rudolf**

D-45147 Essen (DE)

• **STELZER, Hermann**

D-52080 Aachen (DE)

• **PATZELT, Matthias**

D-65195 Wiesbaden (DE)

• **METHLING, Dieter**

D-45525 Hattingen (DE)

(72) Erfinder:

- **WILBUER, Klaus, Leo**
D-42699 Solingen (DE)
- **URLBERGER, Hermann, Hans**
D-40885 Ratingen (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 055 679

WO-A-96/36972

US-A- 4 238 299

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 996 953 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen. Die Erfindung betrifft auch ein nach dem Verfahren hergestelltes Abschirmelement.

[0002] Für die Behandlung der insbesondere aus dem Gebiet der Kernreaktortechnik stammenden radioaktiven Materialien werden diese je nach Aufgabenstellung, Material und Zustand beispielsweise zum Wechsel und/oder zur Überprüfung sowie zum Transport und/oder Lagerung zur Vermeidung von weiteren Kernreaktionen durch die zwangsläufig abgestrahlten Neutronen voneinander abgeschirmt. Zur Erreichung einer gewünschten Neutronenabsorption werden üblicherweise Absorberelemente in Form verschiedenartiger Schächte, Kanister, Rohre oder ähnlicher Konfiguration hergestellt, die einen Neutronen aussendenden Gegenstand umgeben und ihn dadurch abschirmen. Der Einsatz solcher Absorberelemente ermöglicht beispielsweise die kompakte Lagerung Neutronen abgebender Elemente, insbesondere Brennelemente aus Kernkraftanlagen.

[0003] Aus der EP 0 385 187 A1 ist ein Brennelement-Lagergestell bekannt, bei dem Absorberbleche eine Anzahl von Schächten bilden, die die Brennelemente über deren gesamter Länge umschließen. Bei diesen Absorberelementen handelt es sich um Schächte bzw. Rohre aus einem Neutronen absorbierenden Material, zum Beispiel Borstahl, einem Edelstahl mit einem Boranteil von 1 bis 2 %. Abgesehen von dem erforderlichen Herstellungsaufwand sind diese Absorberelemente überaus kostenintensiv und der Wirkungsgrad ist wegen des beschränkten Boranteils begrenzt. Bei dem Versuch, den Boranteil zu erhöhen, wurde die Abscheidung einer Bor-Nickel-Legierung überprüft. Der Boranteil kann zwar auf bis zu 8 % erhöht werden, jedoch erhöhen sich auch die Kosten etwa um den Faktor 10, so daß ein wirtschaftlicher Einsatz derartiger Rohre nicht in Frage kommen kann.

[0004] Für andere Aufgaben, beispielsweise den Transport und/oder die Lagerung radioaktiver Materialien, werden Verfahren eingesetzt, bei welchen auf den metallischen Oberflächen von Behältern Nickelschichten abgeschieden werden.

[0005] In der US-PS 4 218 622 ist ein zusammengesetztes Absorberelement beschrieben, welches eine dünne Trägerfolie oder ein dünnes Trägerblech aufweist, auf das eine Polymermatrix aufgetragen ist, in die Borcarbid-Partikel eingelagert sind. Als Material der Trägerfolie bzw. des Trägerblechs wird bevorzugt glasfaserverstärktes Polymer verwendet. Die Borcarbid-Partikel sind gleichmäßig an der Oberfläche der Polymermatrix verteilt, mit einer Borkonzentration von bis zu 0,1 g/cm². Bei einer Verwendung des zusammengesetzten Absorberteils in einem Brennelement-Lagergestell hat dieses Absorberelement eine Dicke von bis zu 7 mm, ist in Form einer Folie oder eines Blechs ausge-

staltet und zwischen einer inneren Wand und einer äußeren Wand aufgehängt. Ob eine homogene Verteilung der an der Oberfläche der Polymermatrix angeordneten Borcarbid-Partikel über eine längere Zeit gewährleistet ist, insbesondere im Hinblick auf einen möglichen Abrieb an der Oberfläche, kann der US-PS 4 218 622 nicht entnommen werden.

[0006] In der EP 0 016 252 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines neutronenabsorbierenden Absorberelementes beschrieben. In dem Verfahren wird mittels Plasmasprühens Borcarbid zusammen mit einer metallischen Substanz auf ein Substrat aufgebracht, wobei das Borcarbid in eine Matrix aus einer metallischen Substanz eingebunden wird. Das Verfahren erfolgt zudem so, daß eine Oxidation des Bors vermieden wird. Das so hergestellte Absorberelement soll gegenüber einem flüssigen Medium, wie es beispielsweise in einem Brennelement-Lagerbecken vorliegt, stabil sein. Die Dicke der mittels Plasmasprühens aufgetragenen Schicht aus Metall und Borcarbid beträgt mindestens 500 µm. Der Anteil des Borcarbids beträgt etwa 50 Vol.-%. Als metallische Substanz kommen Aluminium, Kupfer und rostfreier Stahl in Betracht, wobei das Substrat dieselbe metallische Substanz wie die aufgesprühte Schicht enthält. Zur Erreichung einer wirksamen Neutronenabsorption ist eine relativ dicke Schicht auf Borcarbid erforderlich, insbesondere beträgt die Dicke der Schicht 3 bis 6 mm.

[0007] Aus der DE-AS 1 037 302 und der DE 2 361 363 ist es bekannt, Rohre, insbesondere Konservendosen, auf ihrer Außenfläche auf elektrolytischem Wege mit Absorbermaterial zum Schutz gegen radioaktive Strahlungen zu versehen. Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Vorgänge und Vorrichtungen zur technischen Durchführung der physikalisch-chemischen Zustandsänderungen und Stoffwandlungen zum Aufbringen der Absorbermaterialien können aus der DE-AS-1 037 302 und der DE 2 361 363 keine Informationen entnommen werden.

[0008] Aus der EP 0 055 679 A2 sind Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen bekannt, wobei Borcarbid entweder in einem Plasmabeschichtungsverfahren auf die Oberfläche des Abschirmelementes aufgebracht, oder nach einer elektrolytischen oder chemischen Vorvernickelung des Abschirmelementes Borcarbid als Pulver auf die Oberfläche gestreut und das Abschirmelement anschließend elektrolytisch oder chemisch nachvernickelt wird. Nach diesen Verfahren lassen nur geringe Borcarbidmengen in Größenordnungen um 20 Gew.-% in bezug auf Nickel auf die Oberfläche aufbringen. Es bedarf somit sehr starker Schichten, so daß diese vorbekannten Verfahren unwirtschaftlich sind. In der Praxis wurden diese Verfahren nicht weiter eingesetzt, da sie verfahrenstechnisch auch nicht konkret realisierbar sind. Das Auftragen eines Pulvers auf eine Oberfläche im Sinne von Aufstreuen ist keine Maßnahme, die eine gesicherte industrielle Produktion gewährleistet.

[0009] Sämtliche vorbekannten Verfahren und danach hergestellten Abschirmelemente können als unwirtschaftlich im Sinne von großen Herstellungskosten und einem großem Materialaufwand angesehen werden. Darüber hinaus ist die Variabilität der Form der Abschirmelemente und die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten eingeschränkt.

[0010] Die Herstellung von Borstahl ist überaus aufwendig. Der Stahl wird aufgeschmolzen und Bor wird durch aufwendige Verfahren bis hin zur 10-Wertigkeit angereichert und mit dem aufgeschmolzenen Stahl vermengt. Es ergibt sich ein Borstahl mit 1,1 bis 1,4 Gew.-% Bor. Dieser Stahl läßt sich sehr schlecht bearbeiten, ist überaus spröde und läßt sich schlecht schweißen. Daraus hergestellte Abschirmelemente haben ein äußerst hohes Gewicht bei durchschnittlichen Absorptionseigenschaften. Beispielsweise sind aus Borstahl hergestellte Lagerinnenbehälter, sogenannte Körbe, für die Zwischenlagerung von Brennelementen bekannt, die ein Gewicht von ca. 10 t aufweisen.

[0011] Ausgehend von dem vorbekannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung bzw. von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen anzugeben, welches wirtschaftlich und einfach anwendbar ist, die Effektivität der Absorption erhöht, hinsichtlich der Basismaterialien und Form der Abschirmelemente größere Variabilität zuläßt und insbesondere die Herstellung leichterer Abschirmelemente bei mindestens gleichen Absorptionsqualitäten ermöglicht.

[0012] Zur technischen **Lösung** dieser Aufgabe wird vorgeschlagen ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Bor enthaltenden Dispersionsbad mit einer Bornickelschicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird und ein Dispersionsbad mit Bor in seiner Elementarform verwendet wird.

[0013] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Ausbildung einer Bornickelschicht in einem Dispersionsbad bei zeitweiser Relativbewegung zwischen zu beschichtender Oberfläche und dem Dispersionsbad sehr gute Ergebnisse mit sich bringt. Im Gegensatz zu den bisher erreichten Einlagerungen läßt sich das Bor in der Nickelmatrix in Größenordnungen von > 20 Vol.-%, sogar ≥ 40 Vol.-% einbauen. Das Bor kann als Borcarbid (B_4C) oder, gemäß der Erfindung, als Bor in Elementarform in der Dispersion enthalten sein. Bei Verwendung von elementarem Bor lassen sich noch sehr viel größere Boreinlagerungen erzielen.

[0014] Es ergibt sich somit aufgrund der hohen Einla-

gerungsraten eine sehr viel größere Effektivität. Die Absorptionsschichten liegen in Größenordnungen von 350 bis 500 μm , was äußerst dünn ist. Darüber hinaus ist ein besonderer Vorteil die Unabhängigkeit des Verfahrens vom Basismaterial. In vorteilhafter Weise ist anorganisches Basismaterial einzusetzen, beispielsweise Stahl, Titan, Kupfer, Nickel und dergleichen. Trotz seines organischen Charakters und damit der Anfälligkeit gegen Neutronenstrahlung kann als Basismaterial Kohlefasermaterial in Betracht gezogen werden. Kohlefasermaterial hat den besonderen Vorteil der galvanotechnischen Herstellbarkeit des Absorptionselementes.

[0015] Auch besteht erfindungsgemäß die Möglichkeit, das Abschirmelement in fertiggestelltem Zustand oder in Einzelteilen zu fertigen. Aufgrund der Unabhängigkeit vom Basismaterial können sehr einfach bearbeitbare Materialien verwendet werden. Andererseits lassen sich auch sehr komplizierte Formen von Abschirmelementen, Behälter, Körbe und dergleichen, vollständig vorfertigen und anschließend erfindungsgemäß beschichten.

[0016] Wegen der hohen Einbaurate ist die Abschirmung äußerst effektiv, so daß die Schichten extrem dünn sein können. Somit sind Gewichtseinsparungen um bis zu 80 % in bezug auf nach herkömmlichen Verfahren herstellbare Abschirmelemente möglich. Die derzeit im sogenannten Castor-Programm zur Brennelementlagerung verwendeten Lagerinnenbehälter (Körbe) von bisher 10 t lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nunmehr in Größenordnungen von 2,5 bis 3 t herstellen.

[0017] Das Basismaterial kann als Fertigteil oder Einzelteil vorgefertigt werden, so daß aus den Einzelteilen fertige Abschirmelemente gebildet werden können. Die Beschichtung im Dispersionsbad erfolgt entweder chemisch oder elektrolytisch.

[0018] Die Relativbewegung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad kann beispielsweise durch eine Bewegung des zu beschichtenden Elementes im Dispersionsbad erfolgen. Bekanntermaßen sind Elemente wie Bor so beschaffen, daß ein Umwälzen oder Umpumpen der Dispersion praktisch nicht wirtschaftlich möglich ist. Jegliches Umwälz- oder Umpumpaggregat würde in kürzester Zeit verschlissen sein. Dennoch soll durch die Relativbewegung einerseits eine weiterhin gute Durchmischung oder eine wiederholte Durchmischung der Dispersion erreicht werden, andererseits eine gerichtete Zuleitung der Dispersion auf die zu beschichtende Oberfläche. Neben der Bewegung des Elementes selbst kann auch die gesamte Beschichtungsanlage zum Zwecke der Erzeugung der Relativbewegung bewegt werden. So ist beispielsweise die Durchführung der Beschichtung in einer Art Trommel denkbar.

[0019] Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß die zu beschichtende Oberfläche in dem Dispersionsbad nach obenweisend angeordnet wird. Damit ist gemeint, daß die zu beschichtende Ober-

fläche derart im Dispersionsbad angeordnet wird, daß aufgrund der Schwerkraft die in der Dispersion befindlichen Partikel auf die Oberfläche absinken. Diese erfindungsgemäße Anordnungsweise, insbesondere in Kombination mit der zeitweisen Erzeugung einer Relativbewegung zwischen der Oberfläche und dem Dispersionsbad, begünstigt hervorragende Beschichtungsergebnisse.

[0020] Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß das Beschichtungsverfahren in einer Glaswanne durchgeführt wird. Hierdurch wird eine besondere Reinheit des Dispersionsbades gewährleistet.

[0021] Mit der Erfindung wird ein einfach durchführbares, wirtschaftliches und sehr effektives Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Neutronenabsorption angegeben, welches insbesondere basismaterialunabhängig Abschirmelemente herstellbar macht, die bei vergleichbaren Absorptionswirkungen erheblich leichter sind als bekannte Abschirmelemente.

[0022] Die Erfindung betrifft darüber hinaus nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Abschirmelemente. Diese sind gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Bor-/Nickel-Beschichtung aufweisen mit einem Anteil an Bor in Elementarform größer 20 Vol.-% beziehungsweise um 40 Vol.-%. Die Schichtdicke liegt bei 350 bis 500 µm, wobei die Schicht auf einem anorganischen Basismaterial wie Stahl, Titan, Kupfer oder dergleichen ausgebildet ist. Die Ausbildung erfolgt chemisch beziehungsweise elektrolytisch. Das Abschirmelement kann in fertiggestellter Form beschichtet worden sein oder aus einzelnen beschichteten Einzelteilen zusammengestellt sein.

[0023] In einem Versuch, der nicht unter die beanspruchte Erfindung fällt, wurden herkömmliche Stahlplatten in einem Nickel/Borcarbid-Dispersionsbad elektrolytisch beschichtet. Dabei wurden die Platten alle halbe Stunde in dem Bad gewendet und zeitweise auf und nieder bewegt, um einerseits eine Relativbewegung zwischen den Oberflächen und dem Dispersionsbad zu erzeugen, andererseits die jeweils zu beschichtende Oberfläche nach obenweisend im Bad anzuordnen. Es konnte Borcarbid im Bereich von 40 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut werden, wie anschließende Analysen ergaben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus dem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Bor enthaltenden Dispersionsbad mit einer Bormickelschicht versehen wird,
dadurch gekennzeichnet,

dass während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird und dass ein Dispersionsbad mit Bor in Elementarform verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Relativbewegung durch Bewegung des zu beschichtenden Elementes erzeugt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die jeweils zu beschichtende Oberfläche nach obenweisend im Dispersionsbad angeordnet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtbildung chemisch erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtbildung elektrolytisch erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Schicht von einer Dicke von 350 bis 500 µm erzeugt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Bor mit mehr als 20 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Bor mit mehr als 40 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dispersionsbad während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise durchmischt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren in einer Glaswanne durchgeführt wird.
11. Abschirmelement hergestellt nach dem Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses aus einem anorganischen Basismaterial mit einer darauf ausgebildeten Bor/Nickel-Schicht besteht, wobei in der Beschichtung Bor mit mehr als 20 Vol.-% enthalten ist.

Revendications

1. Procédé destiné à la fabrication d'un revêtement absorbant les neutrons des matériaux radioactifs

engendrés lors de la réaction nucléaire, au moins une partie d'un élément de blindage constitué du matériau de base étant pourvue, sur ces surfaces prédéterminées à cet effet, d'une couche de bore nickel dans un bain de dispersion contenant du bore,

caractérisé en ce que

un mouvement relatif est engendré pendant le processus de revêtement entre la surface respective à revêtir et le bain de dispersion, au moins temporairement, et **en ce qu'il** utilisé un bain de dispersion contenant du bore à l'état élémentaire.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mouvement relatif est engendré par un mouvement de l'élément à revêtir.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface respective à revêtir est disposée dans le bain de dispersion en étant orientée vers le haut.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la formation de couche est effectuée par voie chimique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la formation de couche est effectuée par voie électrolytique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est engendré une couche d'une épaisseur de 350 à 500 μm .
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** plus de 20 % en volume de bore sont dispersés dans la matrice en nickel.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** plus de 40 % en volume de bore sont dispersés dans la matrice en nickel.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain de dispersion est agité, au moins temporairement, pendant le processus de revêtement.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé est mis en oeuvre dans une cuve en verre.
11. Élément de blindage fabriqué d'après le procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** celui-ci est constitué d'un matériau de base inorganique sur lequel est appliquée une couche de bore / nickel, le revête-

ment contenant du bore à raison de plus de 20 % en volume.

5 **Claims**

1. Method for the production of a coating for the absorption of the neutrons produced during the nuclear reaction of radioactive materials, wherein in a dispersion bath containing boron at least part of a shielding element made from the base material is provided on its surfaces predetermined therefor with a boron-nickel coating, **characterised in that** during the coating process a relative movement between the respective surface to be coated and the dispersion bath is generated at least at times, and that a dispersion bath with boron in elementary form is used.
2. Method as claimed in Claim 1, **characterised in that** the relative movement is generated by movement of the element to be coated.
3. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the respective surface to be coated is disposed so that it faces upwards in the dispersion bath.
4. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the layer formation takes place chemically.
5. Method as claimed in any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the layer formation takes place electrolytically.
6. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** a layer is produced with a thickness of 350 to 500 μm .
7. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** boron is built into the nickel matrix at more than 20% by volume.
8. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** boron is built into the nickel matrix at more than 40% by volume.
9. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the dispersion bath is mixed thoroughly at least at times during the coating process.
10. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the method is carried out in a glass tank.
11. Shielding element produced using the method as

claimed in at least one of the preceding claims,
characterised in that it is made from an inorganic
base material with a boron-nickel layer formed thereon,
boron being contained in the coating at more than 20% by volume.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55