



302951

PATENTE DE INVENCION

Ref: B.934.3.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO DE BARRAS
DE URANIO".

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,
residente en: 28 de la Fédération, PARIS XV^e, (Seine),
Francia.

Este invento se refiere a los procedimientos de revestimiento de las barras de uranio por medio de un depósito metálico, a los productos obtenidos por aplicación de estos procedimientos y tiene por objeto

5. un procedimiento de aplicación de un depósito metálico

302951

- 2 -



adherente, sin grieta ni fisura en la superficie de una barra.

- El uranio metálico, o ligeramente aleado, enriquecido o no, se utiliza en alto grado como material combustible en los reactores nucleares heterogéneos; en especial, el uranio no enriquecido se emplea como combustible en los reactores moderados con grafito y refrigerados mediante gas carbónico, especialmente en forma de barras macizas o huecas, revestidas de una funda ligera de aleación destinada especialmente a proteger el uranio contra la oxidación. Pero una rotura de funda a la temperatura de funcionamiento del reactor, se traduce en tal caso por un ataque brutal de la barra, especialmente si el gas carbónico no está absolutamente exento de oxígeno y de vapor de agua, así como por el escape de productos de fusión al circuito del refrigerante.

- Quando los elementos combustibles a base de uranio metálico, corrientemente utilizados, se someten a un grado de irradiación que rebase un umbral determinado del orden de 1.000 MWJ/T a unos 500°C., se comprueban ciertos fenómenos físicos y, especialmente, una difusión a través de la funda de plutonio formado por irradiación del uranio 238. El plutonio experimenta la fisión fuera de la funda, y los productos de fisión dan lugar a una contaminación muy molesta del canal correspondiente.

- Se han realizado intentos para revestir las barras de uranio de un depósito metálico destinado a retardar el ataque de este metal por el fluido refrige



- rante, en caso de rotura de la funda, contra la difusión de plutonio y/o de sus productos de fisión formados durante la irradiación de las barras de uranio. Entre otros procedimientos se ha puesto en práctica
5. la vaporización en vacío de un metal, por ejemplo el magnesio, la difusión del metal en el uranio en estado sólido, etc. Ninguno de estos métodos ha obtenido hasta hoy resultados satisfactorios por lo que se refiere, por una parte, a las propiedades de la capa y, por
 10. otra parte, por la incidencia del tratamiento sobre el uranio; la capa ha de resistir a la oxidación en el fluido caloportador (gas carbónico en general) y presentar una adherencia suficiente para resistir las distintas manipulaciones que la barra experimenta; el metal de recubrimiento no ha de continuar difundiéndose
 15. apreciablemente en el uranio a las temperaturas de utilización que llegan a 400-550°C. El tratamiento térmico utilizado no ha de precisar una temperatura tal que la barra se deforme o que la estructura del uranio quede afectada. Finalmente, el metal de revestimiento ha
 20. de ser compatible con el de la funda.

Este invento se refiere a un procedimiento de revestimiento que posea en mayor grado las propiedades necesarias para cumplir con las condiciones deseadas.

25. Con este objeto, este invento propone un procedimiento de revestimiento por difusión sólida, que consiste en desoxidar la barra, en aplicar en ella una tira delgada del metal de revestimiento, y en calentar dicha barra revestida con la tira mantenida apretada contra la
30. primera, en vacío o en una atmósfera inerte, a una tem-

302951

- 4 -



- peratura y durante un tiempo suficiente para provocar la difusión del metal de revestimiento en una profundidad determinada del uranio. Entre los metales de revestimiento, el cobre, el zirconio, el aluminio, el niobio y el níquel ofrecen un interés especial desde el punto de vista de la protección contra la oxidación, contra la difusión del plutonio y/o de sus productos de fisión formados durante la irradiación de la barra de uranio.
- 5.
10. Este método se presta especialmente bien al revestimiento de barras cilíndricas macizas. Mediante el empleo de un material más complejo, puede sin embargo aplicarse a formas distintas.
15. Este invento se comprenderá mejor por la consideración de la descripción siguiente en la que se hace referencia a los dibujos adjuntos en los que:
20. La figura 1, es una vista esquemática, en corte por un plano axial, de un aparato que permite poner en práctica un procedimiento que constituye uno de los modos posibles de aplicar este invento, y que se facilita a título de ejemplo no limitativo;
25. La figura 2, es una vista en corte por la línea II-II de la figura 1.
30. Este invento es aplicable a barras de uranio metálico o ligeramente aleado. Estas barras ante todo se preparan en forma de cilindro y luego se limpian cuidadosamente. Este tratamiento preliminar previo, puede consistir en un desengrasado en un baño de acetona, seguido de un desoxidado anódico (en una solución acuosa al 10% de ácido nítrico, por ejemplo) lo

302951

- 5 -



cual facilita el tratamiento de difusión ulterior. La barra se enjuaga inmediatamente durante un período apreciable, en una solución ácida muy diluída, y luego en alcohol absoluto.

5. La barra así preparada, ha de someterse a un tratamiento de protección, o bien, inmediatamente, al tratamiento de revestimiento; en efecto, el uranio se oxida fácilmente al aire y, además, la pulimentación anódica puede dejar subsistir en la superficie una película hidratada que se traduciría por una película negra por debajo del revestimiento, en ausencia de un tratamiento inmediato.

10. Cuando se adopta la segunda solución, la barra de uranio desoxidada y enjuagada, se arrolla en una hoja delgada (algunas centésimas de milímetro) del metal de revestimiento, previamente desoxidada.

15. La hoja se dobla por los dos extremos de la barra, con objeto de que la envuelva por completo, y luego se aprieta sobre la barra; el conjunto se coloca en vacío secundario, se calienta a unos 350-400°C. durante varias horas para asegurar la desgasificación, y luego se eleva a una temperatura superior, a la que se realiza la difusión.

20. Pueden utilizarse distintos metales o aleaciones; se obtienen los mejores resultados con el zirconio. Se obtienen también resultados favorables con el cobre, sólo o en combinación con el zirconio. Esta combinación puede desde luego realizarse, bien por el empleo de tiras de aleación zirconio-cobre, o bien mediante una capa de zirconio y a continuación
- 25.
- 30.

302951

- 6 -



una capa de cobre (o al contrario).

- El procedimiento puede ponerse en práctica en distintos aparatos clásicos, pero puede utilizarse ventajosamente el aparato representado en las figuras 1 y 2, que comprende una caja o cuerpo de acero 4 que tiene un alojamiento troncocónico longitudinal liso que se abre por dos pasos roscados 6 y 8. El paso 6 recibe un tornillo de ajuste de extremo plano 10 provisto de una contratuerca 12; el paso 8 tiene por su parte un obturador 14 en el que se rosca un tornillo 16.

- En el alojamiento se disponen una serie de cuñas de presión en forma de sectores de tronco de cono, de conicidad igual a la del alojamiento. El aparato representado tiene tres cuñas 18, 20 y 22, cada una de las cuales ocupa un sector de 120°.

- En las cuñas 18, 20 y 22 se disponen ventajosamente una serie de pasos tales como 24 destinados a facilitar la salida de gas de la barra durante la puesta en vacío y el caldeo del aparato.

- La puesta en práctica del procedimiento, de acuerdo con este invento, en el aparato representado en las figuras 1 y 2, se realiza del modo siguiente: la barra 26 desoxidada y limpia se reviste de una hoja delgada 28 arrollada y luego doblada por los extremos de la barra. Se retira el tornillo 16 del aparato, el obturador 14 se hace retroceder y el tornillo 10 se hace penetrar para permitir que las cuñas se separan. La barra revestida de la hoja metálica, se introduce entre las cuñas. A continuación,



se coloca de nuevo el tornillo 16 en su sitio y las cuñas se aprietan sobre la barra por introducción del obturador 14 y del tornillo 16, acompañados de un retroceso correspondiente del tornillo 10.

5. El conjunto del aparato y de la barra se coloca en un horno en el que se lleva a cabo rápidamente un vacío secundario y luego un ascenso de temperatura hasta 350-400°C. Esta temperatura se conserva durante varias horas para conseguir el desgaseado de la barra. Una vez terminado éste, la temperatura se eleva hasta el valor necesario para provocar una difusión suficientemente rápida, y mantenida hasta la obtención de una capa adherente y del espesor deseado.

- EJEMPLOS.- 1. Para obtener un revestimiento de zirconio en una barra maciza de 6 mm. de diámetro y 40 mm. de longitud, se ha utilizado una hoja de zirconio de algunas centésimas de milímetro de espesor, desoxidada en un baño nitrofluorhídrico y luego aclarada en alcohol absoluto. Esta hoja o lámina se ha aplicado en la barra inmediatamente después de la desoxidación y enjuagado de ésta, colocando el conjunto inmediatamente en el aparato y depositando éste en el horno. El revestimiento verdadero comprendía, sucesivamente, una desgasificación durante 5 a 6 horas entre 350 y 400°C, sometido a un vacío secundario de 10^{-5} a 10^{-6} mm. de mercurio y luego un caldeo a una temperatura comprendida entre 600 y 800°C., siempre en un vacío secundario.

- Es esencial que la desgasificación sea completa antes de que intervenga el ascenso de temperatura.



tura para provocar la difusión. Esta parece ser óptima a unos 700°C. y en tal caso, la duración de la operación es del orden de 100 horas.

5. La barra así obtenida se sometió a ensayos comparativos de oxidación a 500°C. en el gas carbónico seco, de duración variable entre 48 y 96 horas. El aumento de peso quedó reducido a una fracción comprendida entre 15 y 20% del apreciado en una barra de uranio desnuda. Además, la cantidad de óxido pulverulento formado era mucho más reducida y la superficie conservaba un aspecto metálico y no se esfoliaba.
- 10.

2. Para llevar a cabo un revestimiento de cobre, se ha procedido de modo análogo, pero a una temperatura del orden de 650°C. durante el período de difusión. Los resultados menos favorables que con el zirconio, han sido también positivos.
- 15.

- El revestimiento de cobre puede realizarse también por encima de la capa de zirconio, por ejemplo, con objeto de crear ulteriormente una conexión metalúrgica con la funda. Puede también llevarse a cabo un revestimiento por medio de tira de zirconio ligeramente aleado con cobre.
- 20.

- Una variante del procedimiento descrito, que implica una modificación del aparato de las figuras 1 y 2, consiste en realizar el caldeo selectivo de la periferia de la barra por una corriente de alta frecuencia. Así se evita el ascenso de temperatura de la totalidad de la barra, y los riesgos de deformación.
- 25.
- 30.

302951



La barrera constituida por la capa de revestimiento, protege la barra sin crear ulteriormente conexión metalúrgica con el componente de la funda (magnesio ligeramente aleado en general para los elementos combustibles de reactor enfriados por circulación de gas carbónico). Así, en caso de rotura, la funda no arrastra el revestimiento que continúa protegiendo el uranio y evita un ataque brutal por el gas carbónico. Puede aplicarse a barras de distintas formas, macizas o tubulares.

3. Se prepara un revestimiento de aluminio sobre una barra de uranio cilíndrica maciza de 6 mm. de diámetro y 40 mm. de longitud, utilizando una lámina de aluminio de algunas centésimas de milímetro de espesor, desoxidada mediante un baño nitrofluorhídrico y luego enjuagada en alcohol absoluto. Esta lámina se aplica a la barra inmediatamente después del desoxidado y el enjuagado de la misma, y el conjunto se coloca inmediatamente en el aparato que se dispone en un horno. El revestimiento verdadero comprende sucesivamente una degasificación entre 350 y 400°C. durante 5 a 6 horas, en un vacío de 10^{-5} a 10^{-6} mm. de mercurio y luego un caldeo a una temperatura de 600°C. aproximadamente, siempre en vacío, durante unas 100 horas.

Se obtiene un espesor de metal de revestimiento del orden de 10 micrones. La barra así obtenida se ha sometido a ensayos comparativos de oxidación en el gas carbónico seco a 500°C. durante un período superior a 130 horas. El aumento de peso se

30295 58



5. redujo a una fracción comprendida entre 10 y 30% del observado en una barra de uranio sin revestir. La relación k de los pesos de polvo desprendido de cada una de las barras (revestida y desnuda) resultó de 0,02, lo cual demuestra que el testido de uranio desnudo desprende una cantidad de polvo muy superior a la que desprende la barra revestida; además, la superficie conserva un aspecto metálico y no se levanta.

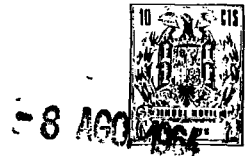
10. 4. De igual modo, se prepara un revestimiento de niobio, a una temperatura de difusión del orden de 750°C. durante un período superior a 100 horas. La barra revestida de una capa de niobio, se ha sometido a ensayos comparativos de oxidación a 500°C. en el gas carbónico seco durante un período comprendido entre 100 y 150 horas. El aumento de peso se reduce a una fracción comprendida entre 30% y 65% de la observada en una barra de uranio desnuda.

15. Este invento no se limita evidentemente a los tipos de puesta en práctica del procedimiento, que acaban de describirse, y debe tenerse presente que el alcance de esta Patente se amplía a toda modificación que está comprendida en el cuadro de las equivalencias, así como a todos los productos que ofrezcan las características obtenidas por aplicación de este procedimiento.

20. - N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

30.



de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia, con fecha 9 de Agosto de 1963 , bajo el

5. Nº PV.944.375 y el 22 de Junio de 1964, bajo el Nº PV.979.201, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención

10. por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO DE BARRAS DE URANIO"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento de revestimiento de barras de uranio, caracterizado por comprender la aplicación en la barra de una tira delgada de metal de revestimiento y el caldeo de la barra revestida de la tira comprimida contra aquélla, en vacío o en una atmósfera inerte, a una temperatura y durante un tiempo suficiente para provocar la difusión del metal de

20. revestimiento en una profundidad determinada de la barra de uranio.

25. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, en el que el caldeo comprende una fase de desgasificación en vacío a una temperatura inferior a la que provoca la difusión del metal de revestimiento del uranio, y una fase de difusión en vacío, a una temperatura superior.

30. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª y 2ª, en en el que el vacío durante la fase de desgasificación y de difusión, se mantiene a un valor

302951 - 12 -



comprendido entre 10^{-5} y 10^{-6} mm. de mercurio.

4^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el caldeo de la barra durante las fases de desgasificación y de difusión, se realiza por corriente de alta frecuencia.

5.

5^a.- Procedimiento, según reivindicación 2^a y 3^a, en el que la fase de desgasificación consiste en un caldeo en vacío de varias horas a una temperatura comprendida entre 350 y 400°C.

10.

6^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el metal de revestimiento está constituido por zirconio y la fase de difusión consiste en un caldeo a una temperatura comprendida entre 650 y 850°C. durante unas 100 horas.

15.

7^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el metal de revestimiento está constituido por cobre y la fase de difusión consiste en un caldeo a unos 650°C. durante unas 100 horas.

20.

8^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el metal de revestimiento está constituido por aluminio y la fase de difusión consiste en un caldeo a una temperatura comprendida entre 600 y 800°C. durante unas 100 horas.

25.

9^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el metal de revestimiento está constituido por niobio y la fase de difusión consiste en un caldeo a unos 750°C. durante unas 100 horas.

30.

10^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a y 2^a, en el que el metal de revestimiento es el níquel y la fase de difusión consiste en un caldeo



entre 600 y 800°C., durante unas 100 horas.

11ª.- Procedimiento de revestimiento de barras de uranio; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 8 de agosto de 1964.

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
E. P.

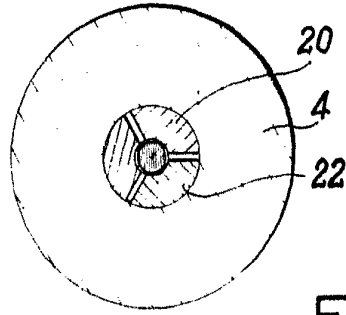
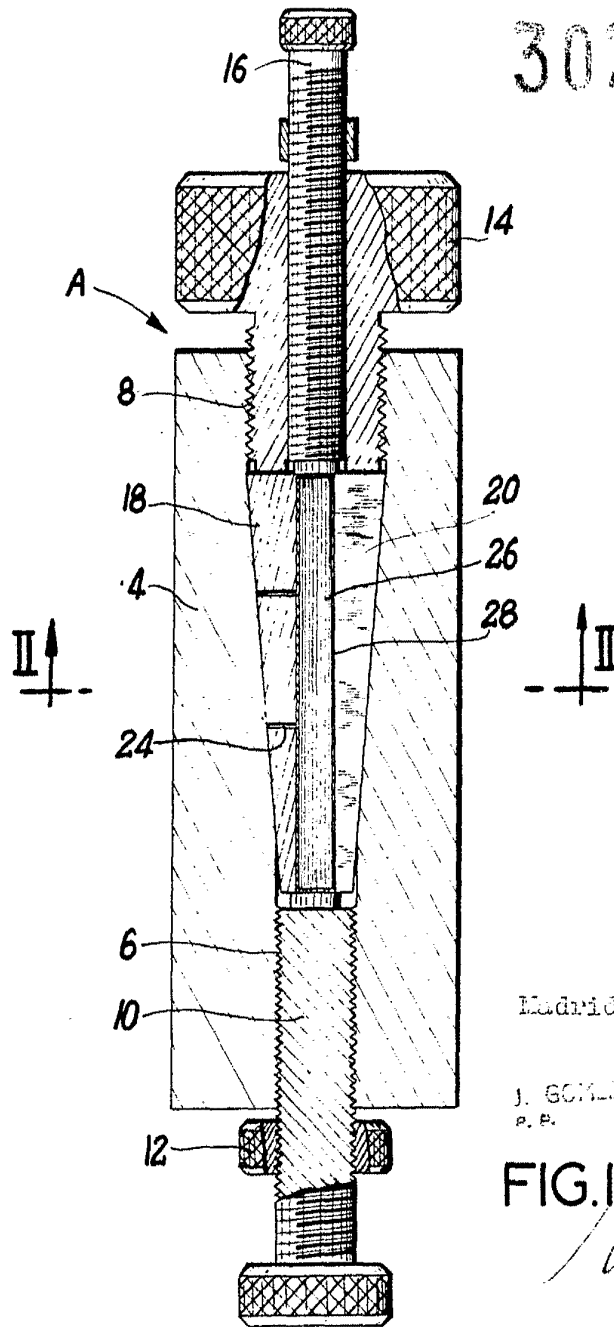


FIG. 2

302951



- 8 ABR 1964
Madrid,

J. GOMEZ RIBO Y MORA
P. E.

FIG. 1



ESCALA VARIABLE

302951

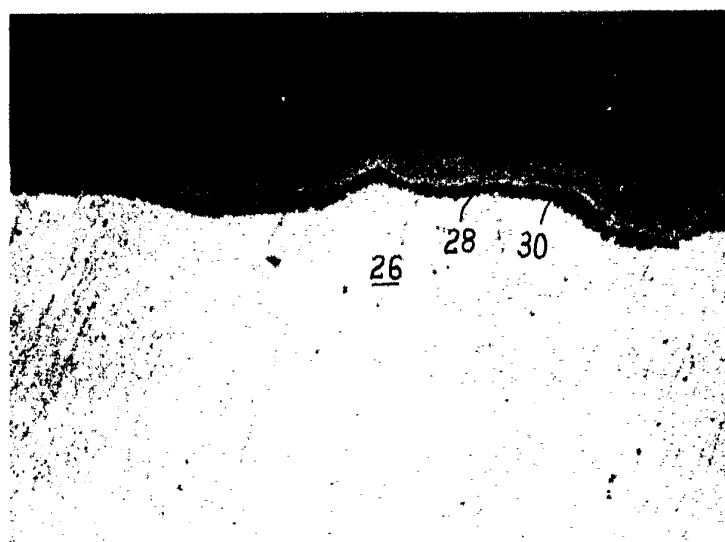


FIG.3

Madrid, 8 AGO. 1964

J. SANCHEZ VALDE Y MODEI
P. E