

324835



324835

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "METODO DE FABRICACION PARA OBTENER
"PRODUCTOS DE MATERIAL COMPUESTO
"Al-Al₂O₃ PARA APLICACIONES NUCLEARES".

=====+

A nombre de : COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE
ATOMIQUE (EURATOM), y
L'ESERCIZIO DELLO ISTITUTO SPERIMENTALE
DEI METALLI LEGGERI.

Residentes en : BRUSELAS (Bélgica), Belliard, 51-53, y
MILAN (Italia), Via San Giovanni sul Muro, 9.

NACIONALIDAD : NINGUNA e ITALIANA, respectivamente.



324835

El presente invento se refiere a un método de fabricación de tubos de material compuesto Al-Al₂O₃, particularmente fundas para elementos de combustibles nucleares o tubos de presión para reactores nucleares, más particularmente, tiene por objeto un procedimiento para obtener productos sinterizados, destinados a dichas aplicaciones nucleares, que presentan una elevada uniformidad de distribución del Al₂O₃. Como es sabido, las fundas o tubos de fuerza para reactores nucleares de Al-Al₂O₃ sinterizado que, en lo que sigue, se denominan productos acabados, obtenidos con los métodos de fabricación conocidos, presentan en caliente, a las temperaturas de empleo de 300 a 500°C, previstas en ciertos reactores nucleares, características todavía limitadas para garantizar un empleo prolongado y seguro de tales productos acabados en reactores nucleares, dadas las graves condiciones de solicitaciones y de duración de empleo en el reactor.

Se sabe, efectivamente, que la temperatura de una funda de elemento de combustible que, conteniendo en su interior el combustible fisiónable, se halla exteriormente en contacto con una corriente de fluido que deriva el calor generado en el combustible, debe ser elevada para obtener un mejor rendimiento; por ejemplo, para un combustible constituido por briquetas o pastillas de carburo de uranio, la temperatura sobre el eje puede ser superior a 1000°C y el



fluido refrigerante puede tomar temperaturas del orden de 400 a 450°C, de donde se deduce que la temperatura en la funda puede alcanzar valores del orden de 400 a 450°C con máximos hasta 500°C.

30.- Las condiciones de trabajo del reactor son tales, además, como para hacer necesaria una resistencia de la funda muy prolongada en el tiempo, incluso sobre las zonas más calientes, más solicitadas y más débiles por la presencia de soldaduras, por ejemplo, en los extremos de la funda.

35.- Para aumentar las características mecánicas de resistencia y de ductilidad del material compuesto Al-Al₂O₃ que constituye una funda o tubo de fuerza es esencial que tales materiales presenten la máxima homogeneidad de fabricación así como una pureza máxima y una elevada homogeneidad de distribución del óxido de aluminio, subdividido en finas partículas en la matriz de aluminio.

40.- Un procedimiento para obtener productos sinterizados, denominados en lo que sigue productos semiacabados, para la fabricación industrial de productos acabados del tipo mencionado, ha sido descrito en la Patente N.º. 665.857 presentada en Italia el 17 de Mayo de 1.963 a nombre de los solicitantes y titulada "Método para producir sinterizados de Al-Al₂O₃ de elevada pureza para aplicaciones nucleares".

45.- Tal procedimiento conocido comprende en esencia, partiendo de aluminio superpuro con 99,99% de aluminio, una fase de pulverización mediante atomización desde el estado fundido o pulverización con pistola a partir de hilo metálico, una fase de oxidación controlada del polvo obtenido mediante molienda en recipientes de aluminio o sus aleaciones y con agentes de molienda también de aluminio o sus aleaciones y, final-



mente, una fase de sinterización del polvo oxidado.

Los productos sinterizados así obtenidos son transformados, mediante métodos usuales de fabricación, en productos acabados que se distinguen por la denominación comercial "Puroxal" (marca registrada en Italia) con cuya denominación serán distinguidos en lo que sigue.

Los productos Puroxal, no obstante la elevada pureza final que puede obtenerse con el procedimiento conocido citado, presentan todavía una cierta anisotropía por la propiedad del material del que están constituidos, que limita las cualidades de resistencia y de ductilidad en las condiciones de empleo en un reactor nuclear.

El presente invento tiene por objeto la obtención de productos acabados que presentan mejores características de pureza, resistencia y ductilidad, y ello mediante un procedimiento que, similarmente al de la patente mencionada, permite un control y una graduación de la oxidación tales que se obtiene una distribución más avanzada y más regular del óxido de aluminio y una disminución de las dimensiones de las partículas del óxido.

Se ha descubierto que el empleo, en la fase de oxidación mediante molienda, de una silicona, de preferencia una grasa de silicona, como agente de molienda, en sustitución de los usualmente empleados como el ácido esteárico o los estearatos, influye sobre la regularidad de la oxidación, permitiendo una molienda más uniforme de los polvos de aluminio y un mejor control de la velocidad de oxidación.

El procedimiento según el presente invento se caracteriza en esencia porque, durante la fase fundamental, esto es, la fase de oxidación controlada del polvo mediante molienda,



esta operación se efectúa usando como ligante de molienda una silicona, de preferencia una grasa de silicona, y porque la molienda misma se efectúa en atmósfera de aire y a temperatura ambiente en condiciones controladas de temperatura o del contenido en oxígeno y humedad del aire, de preferencia mediante renovación continua del aire y mantenimiento de la constancia de la temperatura.

El procedimiento puesto a punto según el invento se caracteriza en esencia por comprender las fases siguientes:

- 95.- Fase a) - Se procede, usando de preferencia como materiales de partida aluminio superpuro de 99,99% o aluminio puro de 99,9%, a su reducción a polvo en el cual el contenido de cada impureza presente debe mantenerse lo más bajo posible, por ejemplo inferior a 0,005% en peso, mediante atomización desde estado fundido o pulverización con pistola a partir de alambre metálico, recogiendo a continuación el polvo obtenido en cámaras, respectivamente, de sedimentación o de filtración y en ciclones constituidos por aluminio o sus aleaciones.
- 100.- Fase b) - Se procede a la clasificación del polvo obtenido y se realiza la oxidación controlada de las fracciones de la granulometría preseleccionada hasta obtener el contenido deseado en Al_2O_3 comprendido entre 2% y 20%, mediante molienda en molinos que tienen recipientes de aluminio o sus aleaciones y órganos de molienda también de aluminio o sus aleaciones (por ejemplo, molinos de bolas de aluminio con bolas de aluminio) para evitar la contaminación por el material del molino; como lubricante o ligante de molienda se usa una silicona, con preferencia una grasa de silicona y la molienda se efectúa en atmósfera de aire y a temperatura ambiente con control del aire que está en contacto con el polvo y de su
- 105.-
- 110.-
- 115.-



contenido en oxígeno y humedad y de la constancia de la temperatura.

Fase c) - Finalmente, los polvos así obtenidos, con un contenido en óxido de aluminio comprendido preferiblemente entre 2 y 20%, se someten a una fase de compresión en frío efectuada de preferencia a una presión del orden de 2 toneladas/cm².

Fase d) - Se procede a una estabilización por sinterización del óxido y desgasificación en caliente efectuada a una temperatura comprendida entre 550 y 625°C en un horno bajo vacío con una presión residual comprendida entre 10⁻² y 10⁻⁵ mm. de mercurio, durante un período del orden de 10 a 30 horas, preferiblemente de 20 a 24 horas. Un proceso de desgasificación semejante, pero efectuado en un intervalo de temperatura más restringido, de 550 a 600°C, ha sido descrito en la Patente italiana Nº. 639.356 del 31 de Mayo de 1.961.

Fase e) - Se somete el material a una compresión en caliente efectuada de preferencia a la temperatura de 600°C con una presión del orden de 5 toneladas/cm².

Los productos así obtenidos son transformador luego en productos acabados mediante al menos una operación de extrusión seguida eventualmente por una operación de trefilado, efectuadas según cualquier método conocido.

Según una característica ulterior del procedimiento, la fase de molienda se efectúa con una sola adición inicial de silicona, o de grasa de silicona, de preferencia una cantidad del 0,3% en peso.

Según otra característica, durante toda la fase de molienda se efectúan sucesivas adiciones de silicona o de gra-



sa de silicona, de vez en cuando.

- El empleo de la silicona en la fase de molienda del procedimiento según el presente invento, permite obtener una distribución particularmente fina y homogénea de las fi-
- 150.- nas partículas de óxido de aluminio en la matriz de aluminio, es decir, que permite por un lado la obtención de los productos acabados particularmente tubos, de mejor calidad en las condiciones de empleo y, por otro lado, la eliminación del material de grumos de óxido de aluminio que normalmente están presentes en forma basta y heterogénea.- Por sus
- 155.- buenas propiedades antiadhesivas, las siliconas permiten la posibilidad de controlar bien y de graduar la oxidación lenta subsiguiente (fase 2 del procedimiento) variando el tiempo de oxidación con buena correlación lineal entre tales
- 160.- parámetros, por ejemplo 0,1% de Al_2O_3 /hora de molienda.

- El empleo de grasa de silicona conduce además a la disminución fuerte del contenido de C en el producto terminado con aumento, por tanto, de la pureza del material sinterizado, estando el C presente prevalentemente como Al_4C_3 , pro-
- 165.- ducto que puede descomponerse fácilmente. Mientras que una muestra normal de SAP (producto comercial Al- Al_2O_3) contiene de 0,2% a 0,3% de C (correspondiente a 0,8-1,2% de Al_4C_3), una muestra del material compuesto Al- Al_2O_3 según el presente procedimiento contiene alrededor de 0,05-0,1% de C, que
- 170.- corresponde a solamente 0,2%-0,4% de Al_4C_3 , no siendo en absoluto dañosa la presencia de silicio (0,2-0,3% Si) que sustituye al Al_4C_3 .

- La elevada pureza conferida a los productos acabados obtenidos con el presente invento y la oxidación controlada
- 175.- influyen sobre sus características y resulta facilitada la



fabricación propiamente dicha de los mismos.

En lo que respecta, en el campo de las aplicaciones nucleares, a la fabricación, en particular de tubos destinados a ser empleados como fundas de elementos combustibles, lisas o provistas de aletas de enfriamiento longitudinales o helicoidales, o tubos de fuerza de gran diámetro interior, otras ventajas son las siguientes:

- 180.- a) La elevada pureza del sinterizado permite obtener la supresión de los defectos superficiales y de los puntos de iniciación de roturas internas y externas sobre los productos acabados,
- 185.- b) una mejor resistencia general a la corrosión,
- c) la obtención de las formas más complicadas (por ejemplo, fundas con aletas helicoidales exteriores e interiores),
- 190.- d) una baja dispersión de las características mecánicas de tales productos acabados debida a la elevada pureza del material, pero sobre todo a la oxidación controlada más avanzada,
- e) además, la sección de captura de los neutrones térmicos, 195.- no es aumentada por el empleo de la grasa de silicona por lo cual se mantiene una cierta economía de neutrones, respecto a los materiales normales compuestos de $Al-Al_2O_3$.

Lo que sigue, a título de ejemplo no limitativo para ilustrar mejor el invento, constituye un ejemplo de fabricación de fundas de elementos combustibles nucleares según el procedimiento del invento.

Ejemplo:

Una cantidad de 50 kgs. de aluminio, de pureza 99,99% (RAFFINAL) se introdujo en un horno de fusión con atomizador provisto anteriormente de una cámara de recogida y de un

205.-



filtro.

La atomización se ha realizado a 700°C; el análisis del polvo obtenido ha sido el siguiente:

	Fe	=	0,005% en peso
210.-	Si	=	0,003% en peso
	Al ₂ O ₃	=	0,05% en peso

Oxidación controlada por molienda en presencia de grasa de silicona.

215.- En cantidades de 3 kgs. cada vez, con adición de 0,3% de grasa de silicona, el polvo ha sido introducido en un molino rotativo horizontal de aleación ligera de aluminio y magnesio con órganos de molienda (bolas) de la misma aleación, sometién dose a molienda a temperatura ambiente y con aire renovado continuamente durante un tiempo total de 70

220.- horas. La constancia de la temperatura se ha obtenido mediante rociado con agua del exterior del molino.

El contenido en Al₂O₃ ha resultado ser de 7% -

El contenido de Fe ha resultado ser de 0,005%

(Rendimiento del ensayo ≈ 95%)

225.- Sinterización

El polvo oxidado en la medida mencionada ha sido comprimido en frío en lingotes de 2 kgs. cada uno, de 80 mm de diámetro, a la presión de 2 ton/cm². Los lingotes han sido luego colocados en un horno de vacío para la estabilización

230.- del óxido y la desgasificación, a la temperatura de 600°C durante 22 horas a la presión residual de 10⁻⁴ - 10⁻⁵ mm.hg.

y sometidos luego a compresión en caliente a la temperatura de 600°C con una presión de 5 ton/cm²; luego, después de las operaciones normales de torneado y decapado, los lingotes

235.- han sido extruídos desde el diámetro de 80 mm a la forma de



tubo de 61,5 x 26 mm de diámetro (relación de extrusión: 1,85) con una prensa horizontal de 500 ton., a una temperatura de extrusión de \approx 575°C y con una velocidad de extrusión de aproximadamente 1m/min.

240.- Después de un precalentamiento de 4 horas a 575°C, el tubo pre-extruido ha sufrido una segunda extrusión, desde las dimensiones de 61,5 x 26 mm a las dimensiones finales del tubo con aletas exteriores helicoidales (diámetro interior = 25,5 mm. espesor del tubo: 1 mm; 39 aletas tér-

245.- micas de altura = 1 mm; 3 aletas exteriores de posición de altura = 3 mm). La relación de extrusión es de 17,5 y la extrusión se ha hecho con prensa horizontal de 250 ton. a una temperatura de extrusión de \approx 575°C y con una velocidad de extrusión de aproximadamente 7 m/min.

250.- Los productos acabados así obtenidos han sido finalmente decapados con sosa y lavados con agua.

El análisis químico sobre productos terminados ha dado los siguientes resultados:

	Al ₂ O ₃	=	7,1%
255.-	Fe	=	0,005%
	Si	=	0,25%
	C	=	0,05%
	H ₂	=	3 ppm

260.- El análisis metalográfico del producto acabado ha demostrado que el óxido de aluminio está distribuido fina y homogéneamente en la matriz de aluminio, de modo análogo al precedentemente onservado sobre el polvo Puroxal de partida.

265.- Una prueba de tracción rápida ha dado sobre tubos con aletas acabados los resultados ilustrados en la Tabla si-



guiente:

Tempera- tura. °C	Carga de rotura, R (kg/mm ²)	Carga de debilitamiento S _{0,2%} (kg/mm ²)	Alargamiento a la rotura sobre 5 diá- metros. A5 (%)
270.- 20° C	25	15	13
450° C	6,5	6	8

Una prueba de tracción efectuada en condiciones análo-
gas sobre tubos con aletas análogos de material Al-Al₂O₃
conteniendo un porcentaje de 7% de Al₂O₃, no obtenidos con
275.- grasa de silicona, sino con el procedimiento de la Patente
italiana 665857, ha dado los resultados siguientes:

°C	R (kg/mm ²)	S _{0,2%} (kg/mm ²)	A5 (%)
20° C	26	18	8
450°	7,5	6,5	4

280.- los cuales, comparados con los de la Tabla anterior, ponen
de manifiesto como las características de ductilidad del ma-
terial según el presente invento resultan notablemente me-
joradas.

N O T A.-

285.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
para que sean objeto de esta Patente de Invención en España.
por veinte años, son los siguientes:

1º.- Método de fabricación para obtener productos de
material compuesto Al-Al₂O₃ para aplicaciones nucleares, de
290.- forma en general tubular, particularmente fundas de elemen-
tos combustibles nucleares o tubos de presión para reactores
nucleares, que comprende un procedimiento metalúrgico que
permite obtener productos sinterizados Al-Al₂O₃ que tienen
un contenido controlado de Al₂O₃ comprendido de preferencia
295.- entre 2% y 20% y que comprende en esencia una fase de reduc-



ción a polvo o pulverización, de aluminio de elevada pureza, y una fase de oxidación del polvo mediante molienda realizadas de modo que, durante dichas fases el polvo no se halle en contacto con agentes susceptibles de introducir impurezas, 300.- y, finalmente, una fase de sinterización del polvo oxidado hasta el contenido deseado de Al_2O_3 , caracterizado porque durante la fase para obtener la oxidación controlada del polvo mediante molienda, esta última operación es efectuada usando como ligante de la molienda una silicona, de preferencia una grasa de silicona, y porque la propia molienda se efectúa en atmósfera de aire y a una temperatura ambiente en condiciones controladas de temperatura y del contenido en oxígeno y humedad del aire, de preferencia mediante renovación continua del aire y manteniendo la constancia de la 310.- temperatura.

2º.- Un método de fabricación según el punto 1º, caracterizado por el hecho de que incluye: una primera fase de pulverización en la cual se procede, usando de preferencia como material de partida aluminio superpuro de 99,99% o aluminio puro de 99,9%, a su reducción en polvo manteniéndose el contenido de cada impureza presente inferior al 0,005% en peso, mediante atomización realizada a partir del estado fundido o pulverización con pistola a partir de alambre metálico, de dicho aluminio, y con recogida del polvo en cámaras respectivamente de sedimentación o de filtración en ciclones, hechos de aluminio o sus aleaciones; una fase de oxidación controlada de una fracción de granulometría dada del polvo obtenido, en la cual se procede mediante molienda en aire a temperatura ambiente en molinos que tienen recipientes y órganos de molienda de aluminio o sus aleaciones, 315.- 320.- 325.-



de preferencia molinos de bolas de aluminio con bolas de aluminio, hasta obtener el deseado contenido en Al_2O_3 comprendido entre 2% y 20%; una fase de compresión en frío del polvo con contenido de óxido deseado efectuada con preferencia a una presión del orden de 2 ton/cm²; una fase de estabilización por sinterización del óxido y de desgasificación en caliente efectuada a temperaturas comprendidas de preferencia entre 530 y 625°C en un horno bajo vacío con una presión residual comprendida entre 10^{-2} y 10^{-5} mm de Hg durante un período del orden de 10 a 30 horas, de preferencia de 20 a 24 horas; una fase de compresión en caliente efectuada de preferencia a la temperatura de 600°C con una presión del orden de 5 ton/cm², y al menos una operación de extrusión de los productos sinterizados obtenidos, seguida eventualmente con una operación de trefilado efectuadas según cualquier método conocido.

3º.- Un método de fabricación según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque se efectúa una sola adición inicial de silicona, de preferencia una cantidad de silicona del 0,3% en peso.

4º.- Un método de fabricación según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque se efectúan adiciones sucesivas de silicona de vez en cuando durante toda la fase de la molienda.

5º.- "METODO DE FABRICACION PARA OBTENER PRODUCTOS DE MATERIAL COMPUESTO $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ PARA APLICACIONES NUCLEARES", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 352 líneas.

Madrid, 20 MAR. 1966