

P. 36.033.-
B. 1962.3 AT/MD

19 SE



344595

Memoria descriptiva

344595

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE REALIZACION DE UN REVESTIMIENTO CERAMICO" (Clase Internacional Co4b)

11.9.67



El presente invento de André Bourasse, Jean Elston
y Jean Weneret, tiene como objeto un procedimiento de
realización de un revestimiento cerámico sobre un metal
tal como el molibdeno, revestimiento que está destinado
5 especialmente a oponerse a la difusión del hidrógeno a
alta temperatura. El invento concierne igualmente a los
revestimientos obtenidos por este procedimiento o por
cualquier otro procedimiento análogo, así como a los ob-
jetos que comprenden tales revestimientos, y especialmen-
10 te un elemento moderador y combustible que comprende un
revestimiento anti-difusión (contra la difusión), de
acuerdo con los que se obtienen por este procedimiento.

Se sabe que ciertos gases, y en particular el hidró-
geno, pueden atravesar las paredes metálicas por diferen-
15 tes mecanismos que comprenden fenómenos de adsorción, de
disolución, de difusión y de desorción.

La permeabilidad para el hidrógeno de estas paredes
aumenta muy rápidamente con la temperatura y es imposible
conservar el hidrógeno en recipientes metálicos a tempera-
20 turas elevadas, sin tener que recurrir a revestimientos,
ya sea de compuestos cristalizados, ya sea de vidrios so-
bre el metal.

Ahora bien, estos revestimientos, para acomodarse o
acoplarse con su soporte, es decir para no dar lugar a
25 esfuerzos o tensiones exagerados que puedan comprometer
su adherencia, deben tener una dilatación próxima a la
del soporte metálico. Por lo tanto, se ha buscado fabricar
revestimientos cuyo coeficiente de dilatación sea próximo
al de los soportes metálicos considerados. Estos coeficien-
30 tes son importantes. Así, en el caso de los aceros inoxidada-

11.9.67

- 2 - 344595

bles, estos pasan generalmente de 15×10^{-6} .



5 Entre los revestimientos cerámicos que se han propuesto hasta ahora, los que presentan un coeficiente de dilatación del mismo orden que el de los metales, son igualmente relativamente fusibles. Su viscosidad más allá de 700 a 800°C es pequeña, y su eficacia como pantalla o barrera para el paso de gases tales como el hidrógeno, se encuentra con ello fuertemente disminuida.

10 El presente invento tiene como objeto un procedimiento que salva estos inconvenientes, y permite realizar revestimientos que permanecen estancos para el hidrógeno a temperaturas muy superiores al valor límite antes señalado para los procedimientos anteriores.

15 El mismo concierne a un procedimiento de realización de un revestimiento cerámico, destinado especialmente a oponerse a la difusión del hidrógeno a alta temperatura, sobre un metal tal como molibdeno, que se caracteriza porque comprende la aplicación sobre dicho metal y la cocción individual de al menos dos capas sucesivas de esmalte que
20 comprende los constituyentes siguientes: óxidos alcalinos y alcalino-térreos, sílice, alúmina y óxido de zirconio.

Según un modo preferido de realización, la primera capa comprende además óxido de cromo.

25 La cocción de cada capa de esmalte se efectúa convenientemente a una temperatura comprendida entre 1250 y 1350°C.

30 El revestimiento cerámico según el invento (conjunto de las dos capas de esmalte) presenta un coeficiente de dilatación próximo a 6×10^{-6} .- También es conveniente de forma muy particular para el revestimiento anti-difusión

344595



del molibdeno, metal cuyo coeficiente de dilatación es de este orden. En su aplicación al revestimiento de un metal distinto que el molibdeno, el procedimiento comprende convenientemente la colocación o aplicación preliminar de una película de molibdeno sobre dicho metal.

5

Las propiedades anti-difusión del revestimiento cerámico según el invento y la ausencia en este revestimiento de elementos fuertemente absorbentes, tales como boro, lo hacen muy particularmente adaptado para las aplicaciones nucleares.

10

Entre estas aplicaciones, el invento concierne especialmente a un elemento moderador y combustible que comprende partículas de combustible refractario dispersadas en un moderador sólido constituido por un hidruro metálico, que se caracteriza esencialmente por una funda de molibdeno revestida interiormente por un revestimiento cerámico, tal como el que antecede.

15

Se describe a continuación un modo de realización particular del procedimiento que es objeto del invento, que ha sido escogido a título de ejemplo de ninguna manera limitativo. Esta descripción se refiere a las figuras 1 a 3 anejas, en las cuales:

20

La figura 1 representa una vista esquemática de un recipiente metálico que comprende un revestimiento cerámico de acuerdo con el invento.

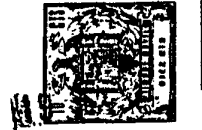
25

La figura 2 muestra las variaciones comparadas de las dilataciones del molibdeno (curva de trazo continuo) y de un revestimiento cerámico de acuerdo con el invento (curva de trazo discontinuo) en función de la temperatura.

30

La figura 3 representa un elemento moderador y com-

344595



bustible que hace aplicación de tal revestimiento.

La figura 1 representa un recipiente de molibdeno tratado de acuerdo con el procedimiento según el invento. En el caso representado, el revestimiento está aplicado en el interior del recipiente, lo cual exige prever la soldadura ulterior de los revestimientos del recipiente propiamente dicho y de su tapón, después de la obturación. No obstante, es bien evidente que, en otras aplicaciones, el mismo revestimiento podría realizarse sobre la superficie externa de las paredes del recipiente después de la obturación de este último.

El recipiente de la figura 1, constituido por un tubo cilíndrico 2 provisto de un tapón de obturación 3, que se adapta al extremo del tubo cilíndrico, está destinado a contener un gas tal como hidrógeno o un material susceptible de desprenderlo o producirlo. Una aplicación particularmente interesante, por causa de las temperaturas elevadas que debe soportar el recipiente sin dejar paso libre al hidrógeno, es aquella en que este recipiente está constituido por la funda de un elemento moderador y combustible para reactor nuclear, en el cual el combustible está dispersado en un hidruro metálico que constituye el moderador. Un ejemplo de tal aplicación se describe más tarde, haciendo referencia a la figura 3.

En la figura 1, se ve aparecer el revestimiento cerámico 4, realizado según el invento, sobre las paredes internas del tubo 2, así como sobre la cara inferior del tapón 3. Este revestimiento 4 está constituido en realidad por dos capas de esmalte realizadas sucesivamente y con una composición ligeramente diferente.

344595



Cada capa de esmalte es aplicada sobre el metal, preferentemente por inmersión, utilizando una suspensión en agua. Para cada capa, el esmalte utilizado es una combinación de los constituyentes siguientes, dentro de los márgenes o límites de proporciones molares indicados.

5

	CaO	De	0,03	a	0,20	moles
	K ₂ O		0,05		0,25	
	Na ₂ O		0,70		0,80	
	Al ₂ O ₃		1,20		1,30	
10	SiO ₂		6,50		9	
	ZrO ₂		0,8		2	

Esta composición puede obtenerse a partir de las siguientes materias primas: silico-aluminato alcalino, silicato de zirconio, cal y sílice.

15

Preferentemente, el esmalte de la primera capa comprende además óxido de cromo, lo cual permite obtener una mejor adherencia sobre el metal. La cantidad de óxido de cromo es, por ejemplo de 0 a 0,60 moles en la composición dada en la tabla anterior.

20

No obstante, se ha comprobado que esta adición de óxido de cromo al esmalte de la primera capa es ventajosa desde el punto de vista económico, pero no es indispensable. Especialmente, llega a ser inútil si la sílice utilizada para la preparación del esmalte, para ambas capas es sílice vitrea. El precio de coste del revestimiento, por poder presentar las dos capas composiciones idénticas, resulta aumentado entonces por causa de la pureza exigida a los constituyentes.

25

Para cada capa, las materias primas son pesadas,

30.10.67

- 6 -

344595



mezcladas y desmenuzadas con agua. A los constituyentes anteriores, se añade 5% de arcilla a título de coloide destinado a favorecer la suspensión de los productos en el agua, con el fin de asegurar la obtención de un revestimiento homogéneo. Por ejemplo se puede utilizar arcilla. La realización de cada capa de esmalte comprende el enfriamiento rápido de los recipientes de molibdeno en la suspensión correspondiente, seguido por un secado en una estufa a 105-110°C, y después por una cocción o calcinación en un horno en atmósfera de hidrógeno. La temperatura de cocción o calcinación de cada capa está comprendida entre 1250 a 1350°C.

Las dos capas que constituyen el revestimiento se realizan, por una parte, sobre el recipiente y, por otra parte, sobre el tapón. Este último es colocado seguidamente para obturar el recipiente, y se obtiene la estanqueidad de la obturación calentando la zona de conexión del recipiente y de su tapa, por ejemplo por calentamiento por inducción de alta frecuencia, para asegurar una fusión local del esmalte.

El revestimiento así obtenido, de acuerdo con el invento, es capaz de soportar temperaturas muy elevadas sin que aparezca ningún signo o señal de fusión. Por otra parte, presenta la particularidad de tener un coeficiente de dilatación próximo al del molibdeno, lo cual permite conservar la estanqueidad para el hidrógeno, a pesar de las variaciones de temperatura.

La similitud de los coeficientes de dilatación está puesta en evidencia por la figura 2, que representa las variaciones de dilatación (en o/oo de la longitud inicial) en

344595



función de la temperatura, por una parte, para el molibde
 no (curva 6 de trazo continuo) y, por otra parte, para el
 revestimiento cerámico según el invento (curva 7 en trazo
 discontinuo). Esta última curva está establecida en el
 5 caso de una realización particular que corresponde a las
 composiciones de esmaltes seguidamente indicadas, para ca-
 da una de las capas (en moles).

	<u>Primera capa</u>	<u>Segunda capa</u>
	CaO	0,14
10	K ₂ O	0,09
	Na ₂ O	0,77
	Al ₂ O ₃	1,21
	Cr ₂ O ₃	0,53
	SiO ₂	7,80
15	ZrO ₂	1,32
		0,14
		0,09
		0,77
		1,25
		--
		8,12
		1,31

A título de ejemplo, un recipiente con paredes de
 molibdeno de 0,5 μ ha sido revestido interiormente con ayu
 da de dos capas de esmalte de 0,15 μ, cada una de las cua-
 les presenta las composiciones particulares antes indica-
 20 das, y cada una de las cuales ha sido sometida a una coc-
 ción a una temperatura comprendida entre 1250 y 1300°C.
 El recipiente ha sido llenado seguidamente con 2 g. de hi-
 druro de zirconio, que asegura a 800°C una presión inter-
 na de hidrógeno de 200 mm de Hg. Se ha estudiado su perma-
 25 bilidad para el hidrógeno. Los resultados obtenidos son
 los siguientes: a 800°C, las pérdidas o escapes son de 2
 mm³/h/cm²; y a 900°C las pérdidas o escapes son de 2,2
 mm³/h/cm², mientras que la cápsula de molibdeno no esmal-
 tada presentaba unas pérdidas o escapes de 29 mm³/h/cm² a
 30 850°C.

344595



Un ejemplo de aplicación del revestimiento de acuerdo con el invento, tal como se describe anteriormente, está dado por la figura 3. Esta muestra un elemento moderador y combustible destinado a ser utilizado en un reactor para vehículo espacial refrigerado por circulación de sodio y potasio.

Este elemento comprende una barra cilíndrica 11, constituida por esferitas o esférulas de combustible 12 dispersadas en una matriz de moderador, constituida en este caso por hidruro de uranio.

En el caso particular descrito, las esferitas o esférulas 12, de óxido de uranio, están recubiertas por un delgado revestimiento de molibdeno. Un elemento similar ha sido descrito en la patente francesa número 1.441.629.

La barra 11 está contenida en una funda 13 de molibdeno que comprende interiormente un revestimiento cerámico 14, constituido por dos capas de esmalte según el invento.

Además, para evitar los problemas de incompatibilidad con el itrio, una fina película de molibdeno 15 está interpuesta entre la barra 11 y la funda 13.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 31 de Agosto de 1966, bajo el número PV. 74831, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344595



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

5

1º.- Procedimiento de realización de un revestimiento cerámico, destinado especialmente a oponerse a la difusión del hidrógeno a alta temperatura, sobre un metal tal como molibdeno, que comprende la aplicación sobre dicho metal y la cocción individual de al menos dos capas sucesivas de esmalte, que comprende los constituyentes siguientes: óxidos alcalino y alcalino-térreos, sílice, alúmina y zirconio.

10

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la primera de dichas capas comprende además óxido de cromo.

15

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual las proporciones molares de los diferentes constituyentes de cada capa están comprendidas dentro de los límites siguientes:

20

CaO	De	0,03	a	0,20	moles
K ₂ O		0,05		0,25	
Na ₂ O		0,70		0,80	
Al ₂ O ₃		1,20		1,30	
SiO ₂		6,50		9	
ZrO ₂		0,8		2	
Cr ₂ O ₃		0,-		0,60	

25

344595



4º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la cocción de cada capa de esmalte se efectúa a una temperatura comprendida entre 1250 y 1350°C.

5 5º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, aplicado al revestimiento de un metal diferente del molibdeno, que comprende la colocación o aplicación preliminar de una película de molibdeno sobre dicho metal.

10 6º.- Elemento moderador y combustible que comprende partículas del combustible refractario dispersadas en un moderador sólido, constituido por un hidruro metálico, y una funda de molibdeno revestida interiormente con un revestimiento cerámico.

15 7º.- Procedimiento de realización de un revestimiento cerámico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 NOV. 1967

P.A.

Alberto de la Torre

344595



344595

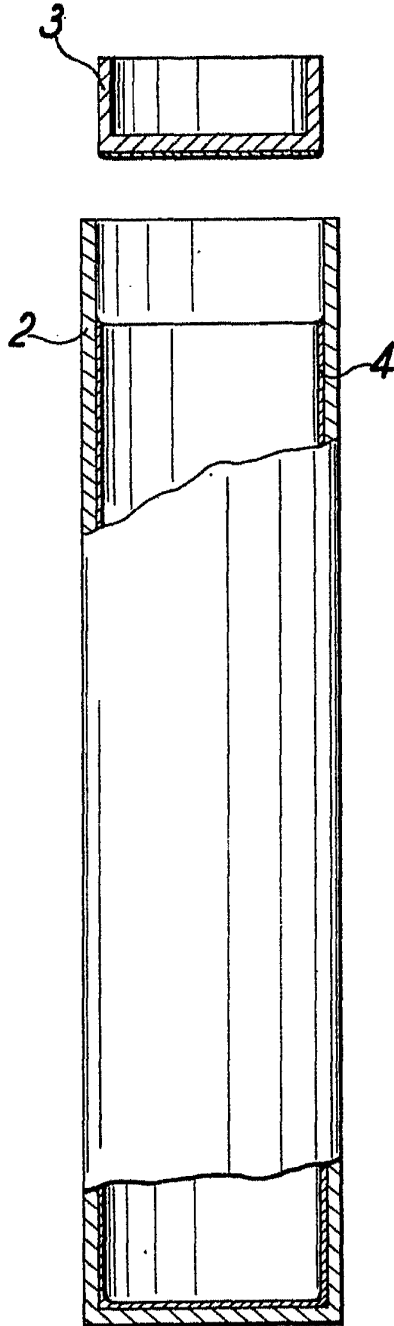


FIG. I

Arvan



344595

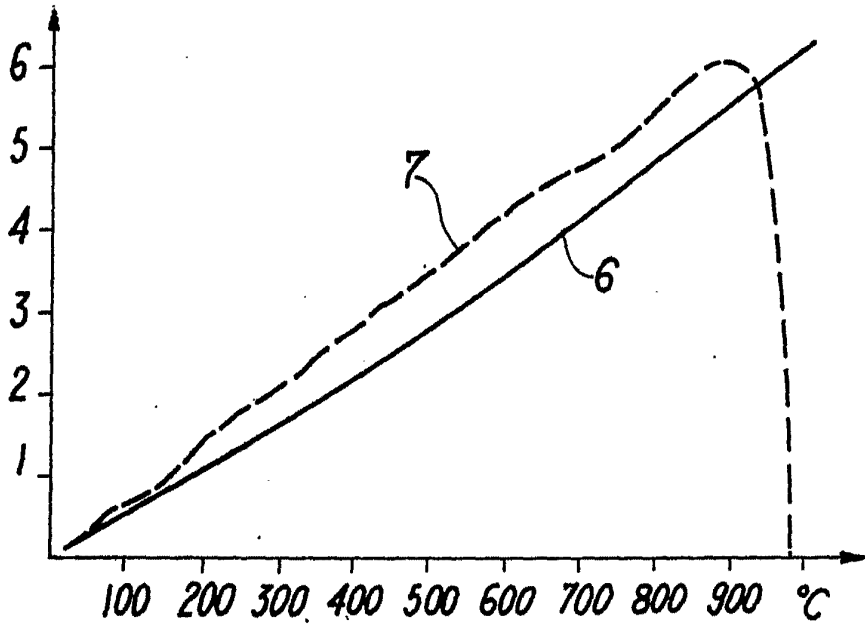


FIG. 2

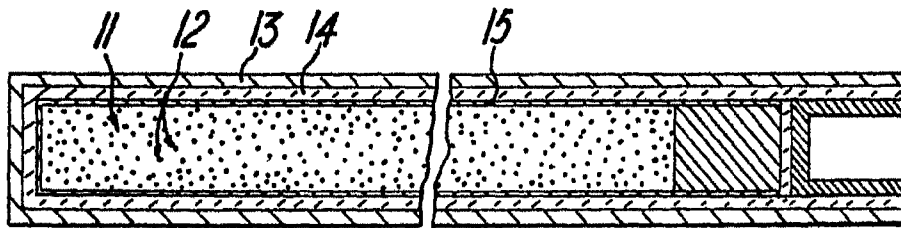


FIG. 3

Handwritten signature or initials.