

PATENTE DE INVENCION

B. 2580.3.

349838

24 JU



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la deposición electro
lítica de una capa resistente al agua ca
liente.

SECCION TECNICA
ASOCIACION L.P.C.
CLASE C 23
SUBCLASE B

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, resi
dente en 29, rue de la Fédération, París 15e, Francia.

=====

La invención tiene por objeto un procedimien
to de revestimiento electrolítico de piezas constituí
das al menos en superficie por uranio, plutonio o una
aleación a base de uranio o de plutonio; por los tér
minos "aleación a base de uranio o de plutonio", debe

5.



rán entenderse las aleaciones que presentan un contenido tal en estos metales que la aptitud de los mismos a la oxidación permanece siendo sensiblemente la misma. La invención afecta particular, aunque no exclusivamente, a un procedimiento de revestimiento de barras o láminas de uranio aleado destinadas a servir como combustible nuclear.

La invención se propone en particular hacer las piezas revestidas resistentes a la corrosión por el agua caliente y asegurar una perfecta estanquidad del revestimiento; de modo general, la textura de las envolturas metálicas obtenidas por vía electrolítica presenta una porosidad mayor que la de las envolturas obtenidas con ayuda del mismo metal, pero por vía metalúrgica. Ahora bien, una porosidad del mismo orden que la obtenida por la mayoría de los procedimientos anteriores es inaceptable para ciertas aplicaciones en las que el revestimiento debe ser muy delgado: este es el caso, en particular, de las láminas de aleaciones a base de uranio natural utilizadas como combustible nuclear en ciertos reactores de ensayo.

En las patentes francesas nº 1.260.085 y nº 1.479.389 del Commissariat a l'Energie Atomique, se han propuesto procedimientos de revestimiento electrolítico de piezas de uranio, pero estos procedimientos no proporcionan revestimientos resistentes perfectamente a la corrosión por agua caliente; según la patente francesa 1.479.389, se ha previsto un revestimiento que comprende varias capas superpuestas y la estanquidad con respecto al medio agresivo exterior queda ase-



- gurada por la preparación de la superficie sobre la cual se efectúa el revestimiento final; los revestimientos obtenidos según este procedimiento anterior resisten correctamente a la corrosión por el aire caliente, pero como ya se ha indicado, resisten por la corrosión por agua caliente. Además, no resultan adecuados en general cuando los productos que se trata de revestir son láminas delgadas destinadas a aplicaciones nucleares, dada la falta de flexibilidad de estos revestimientos y su sección de captura relativamente elevada y cuando los productos revestidos están destinados a deslizarse en correderas de guía, que presenten malas características de frotación. Además, como consecuencia de dilataciones diferenciales, a temperaturas relativamente elevadas los revestimientos anteriores podía romperse y crear fisuras.
- 5.
- 10.
- 15.

La invención se propone evitar estos diversos inconvenientes, entre otros, conduciendo a un revestimiento muy estanco y resistente a la corrosión por agua caliente, flexible, elástico, que asegura una buena guía de deslizamiento y de débil sección de captura neutrónica.

20.

Con tal fin, propone el invento un procedimiento de revestimiento que comprende: el depósito electrolítico de una primera capa de un metal fuertemente adherente sobre la superficie previamente decapada de la pieza que se trata de revestir; después de eventuales operaciones de pesada y de corrección de irregularidades locales. el depósito electrolítico de por lo menos una segunda capa de estaño, de cinc, de plomo o de in-

25.

30.



5. dio; y un repujado mecánico que obture los poros y/o las eventuales irregularidades y deje lisa la superficie exterior de la pieza revestida y perfectamente estanca dicha segunda capa, siendo el grosor total del revestimiento superior a 55 micras.
10. Cuando es esencial que el aumento de sección de captura de los neutrones por la pieza debido a la presencia del revestimiento siga siendo pequeño, se excluye la presencia del indio y del plomo: se utilizará entonces de preferencia el estaño para constituir la segunda capa: en una forma preferida de realización, siendo la pieza tratada una barra o una lámina de aleación de uranio, se depositan sucesivamente sobre la pieza una capa única de níquel de un grosor de 30 a 50 micras, y después una capa única de estaño de un grosor de 25 a 50 micras.
15. Aún cuando se haya llegado a proteger piezas por medio de un revestimiento níquel-estaño a partir de un grosor total de 53 micras (30 micras de níquel y 25 micras de estaño), es preferible, con mucho, prever un espesor de por lo menos 70 micras, por el que se llega a una protección satisfactoria en la inmensa mayoría de las piezas tratadas.
20. Cada uno de los tratamientos electrolíticos y los procedimientos de corrección de irregularidades locales -los cuales provienen del procedimiento de elaboración (vaciado, laminado, etc....), del procedimiento de conformación (tratamiento industrial), de accidentes mecánicos (choques, rayaduras, etc...) o del depósito electrolítico en si - pueden, en particular, ser
- 25.
- 30.



conformes a los descritos en la patente francesa 1.470.389 ya mencionados. Contrariamente al procedimiento expuesto según esta patente anterior, el correspondiente a la presente invención asegura la estanquidad por la calidad de la superficie exterior, calidad obtenida gracias a la ductilidad del metal de superficie (estaño, de preferencia).

5.

Un ejemplo de realización del invento es el que a continuación se describe, a título no limitativo: la descripción se refiere al plano que la acompaña, en el cual:

10.

- la figura 1 muestra en vista en perspectiva, con partes arrancadas, una lámina en aleación de uranio revestida conforme al invento;

15.

- las figuras 2 y 3 muestran en sección transversal y a gran escala un trozo de esta lámina, respectivamente antes y después del tratamiento de repujado final.

20.

En el ejemplo estudiado, la pieza a tratar es una lámina metálica en aleación a base de uranio natural; esta pieza se obtiene por laminado, y después se redondean sus ángulos vivos y aristas.

25.

Después de un control dimensional y ponderal, se somete la pieza a tratamientos de preparación (limpieza y decapado) destinados a suprimir la capa de óxido superficial que siempre aparece sobre la pieza en el curso de la fabricación y a asegurar la adherencia del revestimiento electrolítico ulterior. Este tratamiento de preparación de superficie comprende, por ejemplo, las operaciones siguientes: limpieza por triclore-

30.

24 JUL



- tileno; limpieza electrolítica en una solución alcalina (adicionada o no con un producto humectante) que contiene 40 g por litro de sosa NaOH durante tres minutos bajo una densidad de corriente de 5 a 10 A/dm²;
5. decapado por ácido nítrico 10N a la temperatura ambiente; lavado; decapado por ácido clorhídrico 10N a la temperatura ambiente; lavado; después, nuevo decapado por ácido nítrico 10N y enjuague final. Este ciclo de operaciones puede repetirse si el decapado obtenido se muestra insuficiente al examen visual. La pieza así preparada presenta un estado de superficie más o menos rugoso, visible en 2 en las figuras 2 y 3; esta rugosidad puede determinarse eventualmente.
- 10.

- Se procede entonces al depósito electrolítico de una primera capa (de preferencia a un depósito de níquel), de grueso comprendido entre 40 y 50 micras, por ejemplo de la manera indicada en las patentes francesas ya citadas.
- 15.

- Se efectúa el níquelado conectando la pieza al polo negativo de un generador de corriente eléctrica bajo débil tensión, y después sumergiéndola en un baño que contiene 265 g/l de sulfato de níquel, 35 g/l de cloruro de níquel y 100 g/l de alumbre (SO₄)₂ALK, 12 H₂O utilizado a 45°C y a un valor pH de 3⁺₄ 0,25.
- 20.

- Tan pronto se coloca en posición la pieza en el baño, se eleva progresivamente la intensidad de la corriente para pasar en 1,5 mn aproximadamente a una densidad de corriente de 2,5 A/dm², calculada sobre la superficie total de la pieza.
- 25.

- Se prosigue a continuación la electrólisis du-
- 30.



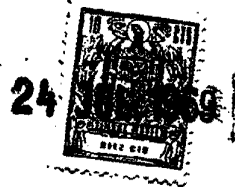
rante unos 100 mm, tiempo al cabo del cual la capa 3 de níquel depositada habrá alcanzado el espesor deseado del orden de 40 a 50 micras.

5. Se detiene entonces la electrólisis, se lava y se seca la pieza y se pesa después; el peso del níquel depositado se calcula a partir del número de amperios-horas de corriente continua consumidos durante la operación de niquelado, habida cuenta del rendimiento catódico del baño, que se mide de tiempo en tiempo a título de control y permanece próximo a un 100%.
10. Sustrayendo del peso de la pieza niquelada el peso de níquel obtenido por cálculo, se obtiene el peso de uranio que subsiste bajo la capa 3 de níquel; la diferencia entre el peso inicial de la lámina de uranio y el peso de uranio restante, obtenido por cálculo, da la cantidad de uranio suprimida en el decapado.

15. Se somete a continuación la pieza a un control dimensional, a fin de asegurarse de que los factores obtenidos en la primera capa permiten el depósito de la capa ulterior respetando las tolerancias impuestas.
- 20.

- Una operación mecánica de corrección de las mediciones de la capa 3 de níquel, por supresión de metal en ciertos puntos donde sea demasiado espeso, puede ser efectuada en caso de necesidad. Si se procede a esta operación, convendrá efectuar un nuevo control tras su ejecución y, eventualmente, una nueva pesada a fin de poder determinar con precisión el peso de níquel restante:
- 25.

30. El grosor indicado para el depósito de níquel (40 a 50 micras) es al mismo tiempo lo bastante fuerte



5. para asegurar sin roturas una eficaz protección del uranio subyacente en el curso de las diversas operaciones efectuadas entre los dos depósitos electrolíticos, pese a las ligeras flexiones posibles de la pieza, y lo bastante débil para que la sección de captura neutrónica debida a esta capa no sea excesiva.

10. En este punto, puede tener lugar un tratamiento térmico que mejore la adherencia del níquel sobre el uranio si esta operación se revela como deseable para la finalidad que se pretende.

15. En el caso de que subsistan defectos de superficie (tal como una grieta 4) de la capa de níquel, pueden efectuarse retoques locales, antes de proseguir el tratamiento, por depósito electrolítico de níquel (o eventualmente de estaño) aplicado al tampón.

20. Se efectúa después un tratamiento de preparación de superficie de la pieza niquelada, para su estabilidad, por una limpieza electrolítica en baño alcalino análogo al precedente bajo una densidad de corriente de 5 a 10 A/dm² durante 2 a 3 minutos, seguido de un enjuague: este procedimiento de activación de la superficie del níquel no provoca ningún ataque de este metal: no deteriora la primera capa y no perjudica su calidad, no modificando ni las dimensiones ni el peso de la pieza niquelada. Se procede después al depósito de la segunda capa, constituida por estaño en el presente ejemplo.

30. Para ello, se une la pieza niquelada, limpiada y lavada, al polo negativo de un generador de corriente eléctrica, y después se sumerge bajo pequeña



tensión en un baño que contiene 135 g/l de estannato sódico hidratado ($\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y 16 g/l de sosa (NaOH), baño que se pone a 70° , se agita y se filtra de manera permanente.

5. Tan pronto se introduce la pieza en este baño, se eleva la intensidad de la corriente hasta una densidad de $2,5 \text{ A/dm}^2$, y se mantiene después a este valor durante 70 mn.

10. Se detiene entonces la electrólisis (el grueso del depósito 5 de estaño será del orden de 40 micras), se lava la pieza con agua y se seca.

15. Se procede a continuación a la rectificación de los defectos de superficie locales eventuales por revestimiento electrolítico de estaño en el tampón, y aplastamiento posterior (por ejemplo por bruñido); si es preciso, se efectúa un control dimensional, pudiendo ejecutarse supresiones locales de estaño en las zonas demasiado espesas.

20. Se somete finalmente la pieza así preparada a un repujado mecánico, que tendrá como finalidad alisar y dejar sin discontinuidad (como es visible en 7, figura 3) la superficie exterior del revestimiento de estaño, que, sin este tratamiento, presentaría el aspecto irregular visible en 8, en la figura 2; más propicio a la producción de roturas locales.

25. Este repujado se efectúa ventajosamente por cepillado, por ejemplo con ayuda de un cepillo rotativo de "tampico" cuyas condiciones de trabajo se regulan de modo que no se eleve a más de unos 40° la temperatura superficial de la pieza cepillada, condicio-

30.



nes que son las siguientes para un cepillo en "tam-
pico" de un ancho de 80 mm y un radio de 100 mm:
velocidad periférica de 1700 a 2000 m/mn, presión de
aplicación del orden de 2 kg.

5. Este cepillado puede ejecutarse en dos pa-
sadas: la pasada que queda definida es entonces pre-
cedida por otra pasada ejecutada, por ejemplo, con
ayuda de un cepillo rotativo fibroso provisto de un
abrasivo de grano fino (tal como el de nº 320). Las
condiciones de esta pasada son las siguientes, para
10. un cepillo de un ancho de 75 mm y un radio del 75 mm:
velocidad periférica del orden de 2000 m/mn, presión
de aplicación del orden de 0,5 kg.
15. El acabado de los bordes de la pieza puede
ejecutarse con un papel abrasivo de grano fino (nº me-
ro 320, por ejemplo).
20. Quede bien entendido que, si es necesario,
se puede efectuar la estañación en varias etapas su-
cesivas separadas por tratamiento de repujado mecáni-
co intermedio.
25. Se puede igualmente proceder a retoques loca-
les con estaño, seguidos de repujados, y después a
los controles dimensionales y ponderales deseados so-
bre la pieza así terminada.
30. La pieza revestida así obtenida presenta nu-
merosas ventajas con respecto a las conocidas hasta
hoy, principalmente en lo que afecta a la resistencia
a la corrosión por agua caliente, la pequeña sección
de captura neutrónica, la flexibilidad sin riesgo de
rotura de la cubierta y el deslizamiento sin atasco



en sus guías.

5. Evidentemente, no se limita la invención a las aplicaciones y formas de realización que se han expuesto más particularmente aquí; por el contrario, abarca todas las variantes, en particular aquella en que la primera capa está constituida por cobre en lugar de por níquel (la necesidad de esta elección no se presenta prácticamente más que cuando la pieza es de plutonio, aleado o no).

10. NOTA

15. 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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 31 de Enero de 1967, nº PV. 93.274; acogiéndose por lo 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 por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION ELECTROLITICA DE UNA CAPA RESISTENTE AL AGUA CALIENTE; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

30. 1.- Procedimiento para la deposición electrolítica de una capa resistente al agua caliente, sobre una pieza constituida superficialmente, por uranio, plutonio o una aleación a base de uranio o de plutonio, caracterizado porque comprende la descomposición elec-



- trolítica de al menos una primera capa de níquel o de cobre sobre la superficie previamente decapada de la pieza a revestir, y por la electrolítica deposición de una 2ª capa de estaño, cinc, de plomo o de indio, después de haber efectuado las eventuales operaciones de peso y corrección de irregularidades locales, sometiendo la pieza a un repujado mecánico apto para tapar los poros y/o las eventuales irregularidades, para lisar la superficie exterior de la pieza revestida y hacer estanca la 2ª capa, siendo el grosor total de revestimiento superior a 55 micras.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda capa se constituye de estaño y su grosor se halla comprendido entre 25 y 50 micras.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la primera capa depositada electrolíticamente se constituye de níquel, y su grosor se halla comprendido entre 30 y 60 micras.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el repujado se efectúa por cepillado mediante cepillos rotativos.
- 5.- Procedimiento para la deposición electrolítica de una capa resistente al agua caliente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrados en los dibujos adjuntos.



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

Madrid,

24 JUL. 1969

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

GOMEZ ACEBO Y MOSES
F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke.

A vertical stamp consisting of a series of small, dark dots arranged in a column, possibly a security or archival mark.

FIG.1

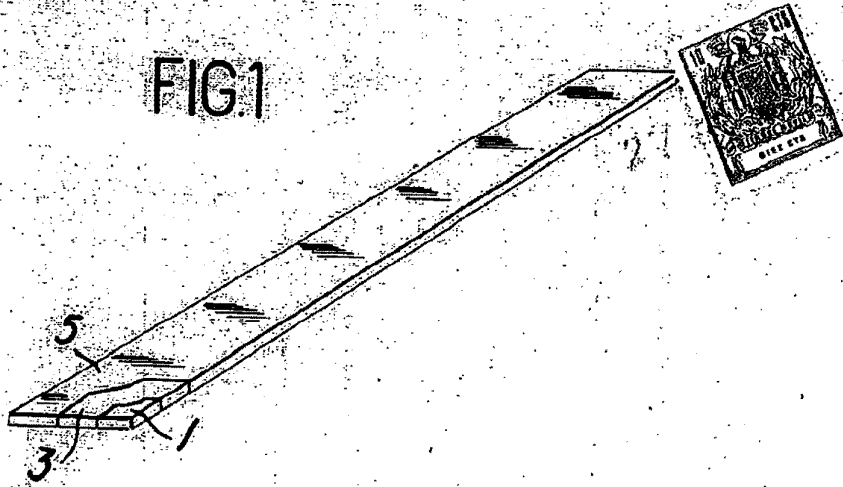


FIG.2

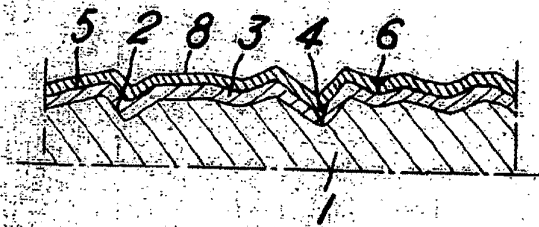


FIG.3

