

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

|       |    |                       |       |
|-------|----|-----------------------|-------|
| 19 ES | 21 | NUMERO                | 10 A1 |
|       | 21 | 449.013               |       |
|       | 22 | FECHA DE PRESENTACION |       |
|       |    | 18-6-1976             |       |

PATENTE DE INVENCION

|                 |           |          |                |
|-----------------|-----------|----------|----------------|
| 30 PRIORIDADES: | 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS        |
|                 | 590.418   | 26-6-75  | Estados Unidos |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C22C; C23F<br>9 SET. 1977      |                                      |

|   |
|---|
| 54 TITULO DE LA INVENCION   |
| METODO PARA MEJORAR SUSTANCIALMENTE LA RESISTENCIA DE UN CUERPO DE ALEACION A BASE DE CIRCONIO A LA CORROSION |

|                          |
|--------------------------|
| 71 SOLICITANTE (S)       |
| GENERAL ELECTRIC COMPANY |

|   |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                                 |
| 1 River Road, Schenectady, New York 12305, Estados Unidos |

|  |
|--|
| 72 INVENTOR (ES)   |
| Rodney Elton Hanneman, Andrew Willard Urquhart y David Augustus Vermilyea, de nacionalidad estadounidenses |

|                 |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
|                 |

|                             |
|-----------------------------|
| 74 REPRESENTANTE            |
| DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU |

Unos requisitos importantes para los materiales utilizados en la construcción de reactores nucleares de agua hirviente, incluyen una reducida absorción de los neutrones térmicos, una buena resistencia a la corrosión y a la fatiga y una buena robustez mecánica. Las aleaciones a base de circonio que satisfacen su-  
5 ficientemente estos requisitos y que se utilizan ampliamente para estas aplicaciones, son el "Zircaloy-2" (conteniendo aproximadamente 1,5% de estano, 0,15% de hierro, 0,1% de cromo, 0,05% de níquel y 0,1% de oxígeno) y el "Zircaloy-4" (conteniendo sustancialmente  
10 ninguna cantidad de níquel y aproximadamente 0,2% de hierro y siendo por lo demás similar al Zircaloy 2) siendo estas dos aleaciones comerciales importantes las que se utilizan más corrientemente. Sin embargo, estas aleaciones no son tan satisfactorias como se  
15 podría desear, en particular con respecto a la corrosión puntular acelerada que se produce en las condiciones de funcionamiento normal de los reactores de agua hirviente y que da lugar al desconchado de óxidos gruesos en los canales y en la formación de capas gruesas de óxidos sobre las barras de combustible. El desconchado de escamas de óxido conduce en ciertos casos a crear intensos cam-  
20 pos de radiación en la proximidad de los mecanismos de barras de control donde se acumulan las escamas, y la presencia de gruesas capas de óxido disminuye el rendimiento de transmisión de calor y puede dar lugar a un recalentamiento localizado de la vaina del combustible.

25 Los informes relacionados con la técnica anterior respecto a los intentos de solucionar este problema general no han conseguido ningún éxito real. Por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos, número 3.005.706, se ha propuesto añadir de 0,03 a  
30 1,0% de berilio a las aleaciones de circonio destinadas a ser empleadas en calderas convencionales, en reactores de agua hirviente

;

y aparatos similares para aumentar la resistencia a la corrosión producida por el agua a temperatura elevada. De la misma manera, en las patentes de los Estados Unidos, números 3.261.682 y 3.150.972 se ha propuesto añadir cerio y/o itrio y calcio, respectivamente, a la aleación de circonio en proporciones idénticas para la misma finalidad. Sin embargo escasean los informes respecto a los resultados a largo plazo de estos cambios de composición, y las aleaciones de circonio comerciales no incluyen estos elementos constitutivos suplementarios.

Se ha descubierto que la capacidad de las aleaciones de circonio para soportar este ataque corrosivo puede ser mejorada en grado importante mediante la aplicación de una cantidad muy pequeña de un material adecuado electrónicamente conductor sobre la superficie del cuerpo de la aleación. Además, se ha comprobado que el revestimiento adherente de película así formado no necesita ser impermeable y continuo y que puede incluso tener la forma de cintas o zonas separadas por una corta distancia que están formadas sobre la totalidad de la superficie que ha de ser protegida. Por otra parte, se ha comprobado que los metales y materiales en general pueden ser utilizados eficazmente para esta finalidad, aunque en las condiciones de funcionamiento del reactor formen productos tales como óxidos, siempre y cuando estos productos satisfagan los requisitos de adherencia y conductividad.

Las sorprendentes propiedades de resistencia a la corrosión que anteceden han sido descubiertas utilizando nuestra prueba de corrosión acelerada que facilita una buena correlación con los datos de funcionamiento del reactor. De este modo, se han sometido muestras de prueba a temperatura elevada (aproximadamente  $500^{\circ}\text{C}$ ), a vapor a presión elevada (aproximadamente  $105 \text{ Kg/cm}^2$  -1.500 libras/pulgada<sup>2</sup> -) en experimentos llevados a cabo en auto-

claves durante 22 a 24 horas, examinando visualmente el proceso y midiendo el incremento de peso.

Basándose en estos descubrimientos, hemos emitido la hipótesis que consiste en que el mecanismo por medio del cual estos revestimientos aseguran la protección contra la corrosión, incluye la formación de una combinación de protones (liberados por la reacción de corrosión:  $H_2O \rightarrow O^{\ominus} + 2H^{\oplus}$ ) y de electrones para producir gas hidrógeno que puede ser descargado a partir de la superficie del óxido sin peligro. Pero para esta reacción, los protones pueden ser absorbidos por el óxido haciendo que la película de óxido se rompa mediante la generación de burbujas de gas hidrógeno en el óxido o mediante la formación de una fase hidrura en la superficie de separación óxido-metal. Por tanto, los revestimientos del invento pueden servir para distribuir los electrones de manera uniforme a lo largo de la superficie de la película de óxido, facilitando así la descarga de los protones. Los electrones son transportados desde el substrato metálico hasta el revestimiento a través de las grietas conductoras aisladas en la película de óxido. Otra explicación que incluye la función catalítica del revestimiento protector depositado es posible, pero parece menos probable a la vista del número de los diferentes materiales que han sido probados con éxito con esta finalidad.

De manera resumida, el invento, desde el punto de vista de su método, consiste en formar un fino revestimiento adherente en forma de película de material electrónicamente conductor sobre la superficie de un cuerpo de aleación a base de circonio que ha de ser protegido contra la corrosión. Más precisamente, el espesor de la película puede variar entre 50 y 1.000 Angstroms aproximadamente, y esta película puede ser continua o discontinua siempre y cuando las superficies no revestidas no sean excesiva-

mente amplias.

El invento, bajo el aspecto del artículo obtenido consiste en general en un cuerpo de aleación a base de circonio que soporta una fina película adherente de un material electrónicamente conductor sobre su superficie que ha de ser protegida con 5 tra el contacto en las condiciones de funcionamiento del reactor de agua hirviente. En particular, el artículo está provisto de una fina capa de oro, plata, platino, níquel, cromo, niobio u otro material conductor sobre toda la superficie que ha de ser protegida. En variante, la capa puede no ser continua; por ejemplo, se 10 ha comprobado que una capa que consiste en una multiplicidad de tiras de 3 a 9 micrones de ancho separadas aproximadamente por 3 a 9 micrones asegura la protección contra la corrosión. Un revestimiento discontinuo presenta la ventaja de reducir la cantidad de material de revestimiento que ha de ser introducida en el ambiente del reactor, reduciendo así al mínimo los defectos producidos en el rendimiento del reactor nuclear. En la práctica actual, 15 esté revestido bajo la forma de cintas separadas o esté distribuido al azar a través de la superficie de la aleación, el espesor del revestimiento es aproximadamente de 150 Angstroms. 20

Los componentes estructurales de los reactores de agua hirviente, tales como canales, válvulas de combustible y separadores de barras de combustible de aleaciones a base de circonio, se forman de acuerdo con el invento por un método que incluye 25 además de las operaciones de construcción usuales, y como etapa final, una operación nueva y crítica de revestimiento. Para efectuar este revestimiento, es posible elegir entre un cierto número de materiales diferentes y de diferentes procedimientos que incluyen evaporación bajo vacío, depósito electrolítico, e implantación iónica. Sin embargo, el revestimiento resultante y el tama- 30

ño de las superficies individuales del sustrato expuesto a través del revestimiento, son críticos. Por ejemplo, las nuevas ventajas y resultados del invento no pueden obtenerse de manera consistente si las películas no tienen una conductividad electrónica, en las condiciones de utilización, suficiente para realizar su función protectora. Por lo que a los metales se refiere, esto significa un espesor de por lo menos 50 Angstroms mientras que los óxidos conductores y otros compuestos deben tener un espesor de por lo menos 100 Angstroms. Generalmente, espesores notablemente superiores no mejoran la protección contra la corrosión, sino que aumentan la cantidad de material utilizada y el coste de tratamiento y en casos extremos da lugar a otros inconvenientes económicos debidos a la absorción parásita de neutrones.

Para asegurar una distribución suficientemente uniforme de los electrones en la superficie del óxido, las zonas que no están directamente cubiertas por el material conductor, no deben presentar una dimensión lineal superior a 10 micrones aproximadamente, es decir que cada porción individual de la superficie expuesta no debe tener una dimensión transversal superior a aproximadamente 10 micrones.

El método y el artículo relacionados con el invento se describirán más detalladamente en los ejemplos que siguen y que se dan a título ilustrativo y no limitativo, de la mejor manera de llevar a la práctica el invento.

#### EJEMPLO I

Una tira de prueba de Zircaloy-4 ASTM B352 calidad RA2 de espesor de 0,203 mm (80 milésimas de pulgada) ha sido provista de una máscara que define ocho zonas circulares de aproximadamente 6,35 mm de diámetro (1/4 pulgada). Cada una de estas zonas ha sido expuesta separadamente a una fuente de pulveriza-

ción de metal diferente de modo que sea revestida con películas de 150 Angstroms de aluminio, oro, plata, níquel, platino, cromo, hierro y niobio. Después de retirar la máscara, se sometió la tira a vapor a 500°C, bajo presión de 105 Kg/cm<sup>2</sup> (1.500 libras/pulgada<sup>2</sup>) durante 24 horas. El examen visual de la tira de prueba al ser retirada de la autoclave al final de esta prueba de corrosión acelerada, reveló que salvo la película de aluminio, se había obtenido una sustancial resistencia a la corrosión, por medio de las muy finas películas metálicas. El fallo de la película de aluminio puede ser atribuido a la formación de óxido no conductor en las condiciones de la prueba.

#### EJEMPLO II

En una prueba similar a la que se ha descrito en el ejemplo I, toda la muestra de prueba se dotó de una película de platino de 150 Angstroms y se sometió a las condiciones de prueba en autoclave indicadas más arriba. La adquisición de peso de la muestra se midió y se determinó como siendo de 222 mg/dm<sup>2</sup>. Unas muestras de prueba de control desprovistas de película de platino u otro metal o material protector presentó típicamente un incremento de peso de aproximadamente 2.500 mg/dm<sup>2</sup> en estas circunstancias. Además, se observó que el incremento de peso de la muestra revestida parecía haberse producido en un grado sustancial a lo largo de los bordes de la muestra donde la calidad del revestimiento de platino era sospechosa.

#### EJEMPLO III

En otro experimento, se realizó en una muestra de prueba de circonio en forma de barra cristalina de alta pureza, una película de oro de 1.000 Angstroms mediante técnica de pulverización convencional. Se utilizó a continuación una máscara fotorresistiva para eliminar selectivamente la película de oro

para descubrir la superficie metálica en un cierto número de estrechas tiras paralelas (de 2 a 9 micrones) separados por intervalos reducidos (de 4 a 11 micrones). Después de retirar la máscara fotorresistiva, se sometió la muestra a la acción de la autoolave con una muestra de control, según se describe en el ejemplo I. Al final de esta prueba de corrosión acelerada, se comprobó que la muestra de control estaba completamente cubierta con una gruesa película de óxido blanco, mientras que la prueba de muestra revestida tenía una zona relativamente amplia en su porción central que no había sido sustancialmente atacada por el ambiente de vapor. El examen metalográfico reveló que las superficies de circonio descubiertas entre las bandas de oro presentaban películas de óxido de 2 a 3 micrones de espesor, lo que correspondía perfectamente a la adquisición de peso medida de 35 a 45 mg/dm<sup>2</sup> que había sido previsto en el caso de una aleación de circonio resistente a la corrosión después de este contacto.

En el lado inverso donde el revestimiento de oro era continuo se observó una película de oro de aproximadamente un micrón de espesor, indicando que el revestimiento de oro era permeable y no se oponía totalmente a la oxidación del metal circonio subyacente.

En la presente memoria y en las reivindicaciones, las referencias a cantidades, relaciones, porcentajes o proporciones se refieren al peso, a no ser que se haya indicado expresamente de otro modo.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1. - Método para mejorar sustancialmente la resistencia de un cuerpo de aleación a base de circonio a la corro

si3n pustular acelerada en el ambiente de los reactores de  
agua hirviente, que incluye la operaci3n que consiste en  
formar sobre el cuerpo una pel3cula adherente de un mate-  
rial electr3nicamente conductor y sustancialmente inerte  
5 desde el punto de vista qu3mico en las condiciones de los  
reactores de agua hirviente.

2.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 1, caracte-  
rizado porque la pel3cula tiene un espesor que puede va-  
riar entre 50 y 1.000 Angstroms.

10 3.- M3todo seg3n las reivindicaciones 1 3 2,  
caracterizado porque la pel3cula es discontinua.

4.- M3todo seg3n las reivindicaciones 1-3, ca-  
racterizado porque la pel3cula tiene la forma de una mul-  
tiplicidad de cintas separadas por una distancia inferior  
15 a 10 micrones.

5.- M3todo seg3n las reivindicaciones 1-4, ca-  
racterizado porque dicha pel3cula es una pel3cula de un me-  
tal constituido por oro, plata, platino, n3quel, cromo,  
hierro o niobio.

20 6.- Se reivindica por 3ltimo como objeto so-  
bre el que ha de recaer la patente de invenci3n que se so-  
licita METODO PARA MEJORAR SUSTANCIALMENTE LA RESISTENCIA  
DE UN CUERPO DE ALEACION A BASE DE CIRCONIO A LA CORROSION.

25

---

30

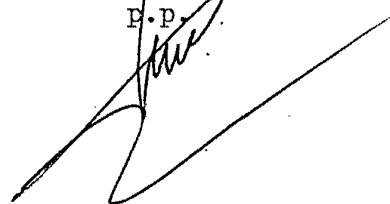
---

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas.

Madrid 18/ junio 1.976

BERNARDO UNGRIA

E.P.



5

10

15

20

25

30