

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 452.099	12 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 4-10-76	

PATENTE DE INVENCION

FC. 141347

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 621.975	32 FECHA 14-10-75	33 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	----------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G21C	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION BARRA DE COMBUSTIBLE DESTINADA A SER UTILIZADA EN UN REACTOR NU- CLEAR.

71 SOLICITANTE (S) WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Westinghouse Bldg. Gateway Center, Pittsburgh, Pennsylvania 15222 Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

El invento se refiere a un aparato para extraer y almacenar el tritio gaseoso procedente de un medio gaseoso, y está relacionado igualmente con un método de fabricación del aparato. Este invento proporciona específicamente un
5 aparato que puede incorporarse en una barra de combustible de un reactor nuclear para reducir al mínimo la penetración del tritio en el refrigerante del reactor.

Durante el funcionamiento de un reactor nuclear se forma necesariamente una cierta cantidad de tritio. Como pro-
10 ducto de fisión ternaria, que constituye típicamente la mayor fuente de tritio, el tritio se forma en el interior de la matriz de uranio sólida que contiene pastillas y en otros combustibles, típicamente envueltos en tubos o vainas metálicas. En la mayoría de los reactores de agua se utiliza para
15 el envainado del combustible una aleación de circonio, conocida mas corrientemente bajo el nombre de zircaloy, y un reactor comercial típico incluye millares de dichas barras. Las propiedades de las aleaciones típicas de circonio están definidas en la norma ASTM B 353-71 "Tubos sin junta y sol-
20 dados de aleación de circonio y circonio trabajado para servicio nuclear". Después de la formación del tritio en una matriz sólida de pastillas de combustible, el tritio gaseoso puede pasar por difusión a través de la matriz de pastillas y penetrar en el volumen vacío entre las pastillas de combus-
25 tible y la vaina del combustible, lo mismo que diversos otros gases que resultan de la fisión. Estos gases producidos por la fisión pueden a continuación migrar libremente a través de la barra de combustible, y contribuyen a formar una presión en el interior de la vaina. El tritio, y los demás gases pro-
30 ducidos por la fisión, circulan en el interior de la barra

de combustible por convección. Una barra de combustible típica incluye una zona de cámara de pleno en la parte superior de la barra donde, en razón del volumen libre, estos gases tienden a acumularse.

5 Aunque la radioactividad emitida por el tritio es una emisión beta débil, y aunque tenga una media vida biológica relativamente corta (10 días) el tritio presenta una media vida radioactiva relativamente larga (12 años). Igualmente, el tritio puede penetrar fácilmente por difusión a
10 través de la mayoría de los materiales, que incluyen los materiales tales como el circonio, las aleaciones de circonio y el acero inoxidable, que se emplean típicamente como vaina para las barras de combustible. Debido a que los reactores de agua bajo presión en funcionamiento actualmente
15 emplean ácido bórico como refrigerante para el control del nivel de potencia, se forma igualmente tritio en el mismo refrigerante del reactor. Cuando el tritio reacciona con el agua para formar HTO, resulta muy difícil desde el punto de vista técnico y muy costoso el separarlo.

20 Las autoridades que establecen las normas han establecido por consiguiente unas normas severas respecto a la cantidad de tritio que puede ser liberada en el ambiente. Una manera de reducir la cantidad de tritio en el refrigerante del reactor, y por tanto la cantidad de tritio que puede ser descargada en el ambiente, consiste en prever dentro
25 de cada barra de combustible un medio que recoge particularmente y que almacena el tritio producido dentro de las pastillas de combustible y que ha penetrado por difusión en el volumen vacío.

30 El objeto principal del invento consiste en propor-

cionar un aparato capaz de retener grandes cantidades de tritio, así como una barra de combustible nuclear que libere solamente una cantidad de tritio muy reducida en el refrigerante del reactor que lo rodea.

5 Teniendo en cuenta este objetivo, el invento consiste en un aparato de contención de tritio gaseoso, caracterizado por un núcleo que consiste en un material elegido entre el grupo que consiste en el circonio y las aleaciones de circonio, y una capa externa adherente en dicho núcleo que consiste en un material elegido entre el grupo que consiste en níquel y aleaciones de níquel.

10

El invento consiste además en una barra de combustible destinada a ser utilizada en un reactor nuclear que incluye una multiplicidad de pastillas compuestas de materia nuclear, una vaina tubular que contiene dichas pastillas, un dispositivo que cierra herméticamente dicha barra, con una zona de cámara de pleno formada en el interior de dicha barra, caracterizado porque un aparato de contención del tritio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 está dispuesto en el interior de dicha cámara de pleno.

15

20

A las temperaturas de funcionamiento del reactor, la capa de níquel es generalmente no reactiva a los elementos del ambiente de la barra de combustible, que incluyen cualquier humedad a alta temperatura presente en él. Sin embargo, la capa de níquel es selectivamente permeable al tritio, lo que permite también el paso de isótopos atómicamente pequeños y disponibles tales como el hidrógeno y el deuterio. Después de atravesar la capa de níquel adherente, el tritio reacciona con el núcleo interno de aleación de circonio para formar una solución sólida o hidruro, y se fija dentro de

25

30

la matriz de aleación de circonio hasta que sea conveniente eliminar el tritio.

El invento podrá entenderse más claramente leyendo la siguiente descripción de un modo de realización preferido del mismo, que se ilustra, a título de ejemplo solamente, en los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es un esquema simplificado, en sección transversal, de una barra de combustible;

La figura 2 es una vista en alzado, en sección transversal, de un aparato de extracción y almacenado de tritio;

La figura 3 es una vista en sección transversal, tomada a lo largo de la línea III-III de la figura 2;

La figura 4 es una vista en alzado de un muelle utilizado en la cámara de pleno superior de una barra de combustible;

La figura 5 es una vista en alzado del aparato de la figura 3 contenido dentro del muelle de la figura 4;

La figura 6 es una vista esquemática de un horno de prueba; y

La figura 7 es una vista en alzado, en sección transversal parcial, de una cápsula de prueba.

Una barra de combustible de reactor nuclear típica consiste en un apilamiento de pastillas sinterizadas solidas 10 de dióxido de uranio contenidas en una vaina metálica 12 herméticamente cerrada, según se representa en la figura 1. Unos obturadores de extremidad 14 cierran herméticamente la vaina 12 en su parte superior y en su parte inferior. Los materiales empleados más ampliamente para la vaina son el acero inoxidable y las aleaciones de circonio tales como el Zircaloy-4. El tritio se forma en la matriz de

pastillas de combustible 10, y migra en fase gaseosa hasta el volumen vacío entre la vaina 12 y las pastillas 10. Debido a su reducido tamaño atómico, una parte importante del tritio contenido en el volumen vacío puede pasar por difusión a través de la vaina 12 de la barra de combustible, y penetrar en el refrigerante del reactor. Igualmente, el tritio puede reaccionar para sustituir a los átomos de hidrógeno en la vaina 12 del combustible o para reaccionar con la vaina 12. Se ha comprobado que el tritio pasa por difusión a través del acero inoxidable a gran velocidad en el ambiente del reactor, siendo esta velocidad notablemente superior a la velocidad de difusión a través de las aleaciones de circonio. Igualmente, el tritio reacciona con la vaina de aleación de circonio para formar un hidruro, lo que reduce la penetración del tritio en el refrigerante del reactor. Un aparato ideal capaz de extraer y almacenar este tritio ternario tendría las siguientes características: (1) extraería y almacenaría el tritio en una fase gaseosa dentro de una barra de combustible durante la vida de funcionamiento de la barra, (2) la función de extracción no sería limitada por el aire residual, el vapor de agua u otros gases normalmente presentes en las barras de combustible, tales como CO, CO₂ y CH₄, entre otros, (3) sería capaz de reducir la reacción del tritio con la vaina de la barra, (4) sería de fabricación económica en comparación con el costo asociado con el tratamiento del tritio sobrante en el refrigerante del reactor, (5) el aparato debería ser fácilmente adaptable a los diseños actuales y futuros de las barras de combustible, y (6) debería constituir una fuente relativamente económica de tritio durante el reprocesado del combustible, en compa-

ración con la extracción del tritio a partir de una solución acuosa, para aplicaciones médicas, como agente trazador, etc.

El aparato, destinado a ser utilizado en una barra de combustible, consiste en un compuesto de dos capas de materiales, y puede fabricarse casi con cualquier forma geométrica deseada. El núcleo interno 16 (figuras 2 y 3) puede estar constituido por un cierto número de materiales, siempre y cuando estos cumplan los criterios de eliminación del tritio en fase gaseosa dentro del ambiente del reactor y de retención del tritio mediante absorción o reacción química hasta el momento en que se desea particularmente extraer el tritio. Las pruebas realizadas y que se describen más adelante están basadas en una capa interna de aleación de circonio, tal como el zircaloy-4 que es el material preferido para el núcleo interno 16. El circonio puro, así como otras aleaciones de circonio tales como el zircaloy-2 entre otros, pueden también ser utilizados. La capa externa 18 del aparato es una capa de níquel unida al núcleo interno 16. La capa de níquel 18 actúa como barrera selectiva y protectora y permite el paso del tritio así como del hidrógeno y del deuterio, a las temperaturas de funcionamiento del reactor. En un ambiente de temperatura más alta, otros materiales, tales como los hidrocarburos disociados, podrían atravesar la ventana de níquel si se dispusiera de una cantidad suficiente de estos materiales. Las pruebas han demostrado, para el aparato de un tamaño necesario para su incorporación en las barras de combustible, del orden de 1,5 gramos, que la ventana de níquel debe constituir aproximadamente de 5 a 20% del peso del aparato, siendo la gama más ideal incluida entre 8 y 12% del peso. El níquel debe estar distribuidos uniformemente

sobre todas las superficies del núcleo interno 16, de modo que aproximadamente 4 a 6% del peso se sitúe en cada lado del núcleo interno 16. Debajo de ese nivel, los resultados experimentales han demostrado que la velocidad de extracción disminuye. Además puede formarse una acumulación de capa de óxido en el aparato, lo cual perjudica también parcialmente su función de eliminación del tritio. Esta perturbación se producirá solamente si una superficie de la aleación de circonio está situada dentro de la barra de combustible, sin la ventana de níquel protectora superpuesta. Aunque el aparato funcione encima del nivel de porcentaje ponderal preferido, para aumentar el rendimiento del reactor es conveniente reducir lo más posible la cantidad de material de envenenamiento de neutrones en el núcleo del reactor. Ya que de manera típica existen más de 20.000 barras de combustible en un reactor típico, incluso un pequeño dispositivo en cada barra tendrá un efecto sobre la absorción de los neutrones. Por consiguiente, es preferible no rebasar el nivel de peso de 8 a 12 por ciento. Para el aparato destinado a ser empleado en una barra de combustible un núcleo interior 16 con un espesor incluido entre 0,25 y 0,75 mm (0,01 y 0,03 pulgadas) será compatible con una capa externa de 8 a 12% del peso. Se observará que si el núcleo interno no está completamente cubierto con una capa de níquel, el aparato seguirá funcionando para asegurar su función de extracción pero con un rendimiento inferior.

Ya que el aparato consiste en dos capas adheridas, la unión de estas capas es un factor crítico, y debe controlarse cuidadosamente durante la fabricación. El tratamiento térmico es de importancia crucial. El método descrito aquí in-

cluye la limpieza de la superficie de la capa interna de aleación de circonio de acuerdo con las especificaciones de la industria nuclear. Los niveles de impurezas admisibles en la aleación de circonio son los niveles normales de la industria de las barras de combustible y están definidos en la norma ASTM V-353. Después de la operación de limpieza, se deposita níquel de alta pureza sobre la superficie de la capa interna mediante técnicas de fabricación comercialmente bien conocidas. Estas técnicas pueden incluir el electrorevestimiento, el depósito bajo vacío, o una técnica de inmersión en líquido, entre otras, toda vez que se controle la cantidad depositada. Las técnicas de pulverización controlada pueden también ser empleadas. A continuación, el núcleo 16 de aleación de circonio con el depósito de níquel 18 se trata térmicamente en un vacío que se mantiene aproximadamente en 10^{-6} mm de mercurio. Se calienta hasta una temperatura incluida entre 775°C y 825°C, y se mantiene durante un mínimo de tres horas. No debe calentarse en un número de horas muy superior a este tiempo. Este tratamiento activa las superficies de la aleación de circonio mediante difusión del níquel en la superficie de la aleación de circonio. Esta implantación térmica bajo vacío proporciona la capa protectora y selectiva de níquel 18, la cual, según se ha demostrado mediante las pruebas descritas en los ejemplos que siguen, no reacciona en presencia de vapor de agua y de gases de productos de fisión, sino que es permeable al tritio, al hidrógeno y al deuterio en el ambiente del reactor. La relación entre tiempo y temperatura del tratamiento térmico es crítica ya que un exceso de cualquiera de estos parámetros daría lugar a la formación de una aleación homogénea, mientras que una insu-

ficiencia daría lugar a una unión imperfecta. Como se ha indicado más arriba, una aleación sería envenenada por los demás gases existentes en la barra de combustible, limitando así su función de extracción y de almacenado del tritio.

5 La mayor parte de las barras de combustible del tipo descrito incluyen una cámara de pleno vacía 20 (figura 1) en la barra de combustible, típicamente en las regiones superiores para permitir la acumulación de los gases de los productos de fisión. La cámara de pleno 20 puede también ser utilizada para incluir en ella componentes mecánicos, principalmente un muelle de retención 22 (figura 4) u otro dispositivo de retención destinado a mantener una posición axial adecuada del apilamiento de pastillas de combustible 10 y para permitir la dilatación axial del combustible. Un aparato de extracción y almacenado de tritio de forma anular alargada 24 puede situarse fácilmente en el interior del muelle 22, según se representa en la figura 5, y sirve para extraer y almacenar el tritio producido por fusión termonuclear durante la vida activa del combustible. El aparato 24 que se representa mide aproximadamente 50,8 mm de longitud (2 pulgadas), tiene un diámetro externo de 5 mm (0,2 pulg.) y presenta un espesor de pared de 0,75 mm (0,03 pulgadas). Este dispositivo 24 puede situarse en el interior del muelle 22 dentro de una barra de combustible sin complicación, durante la fabricación del combustible. Un muelle típico 22 utilizado en barras de combustible de reactor de agua bajo presión mide aproximadamente 17,78 cm de largo (7 pulgadas) con un diámetro externo de 0,88 cm (0,35 pulgadas) y un diámetro interior de 5,5 mm (0,22 pulgadas). Una tapa de extremidad 26 sujeta en uno o

10
15
20
25
30

la cámara de pleno 20 puede también ser utilizada. Puede estar constituida por un disco de acero inoxidable con, o sin, un orificio central 28 para constituir un conducto libre para el paso del tritio hasta el dispositivo 24. Por ejemplo, el aparato 24 puede situarse en el interior del muelle 22 y a continuación pueden soldarse por puntos dos tapas de extremidad 26 en cada extremidad del muelle 22. El muelle 22 se situará a continuación en la barra de combustible como se efectúa actualmente, eventualmente con la operación suplementaria que consiste en una simple inspección visual para comprobar que cada muelle 22 contiene efectivamente un dispositivo de eliminación de tritio 24. En variante, el aparato 24 podría situarse encima del muelle 22, o en el caso de las barras que no utilizan un muelle u otro dispositivo de retención, podría situarse en la cámara de pleno, con unos medios, tales como una placa de pequeño diámetro, para separar el dispositivo 24 del contacto inmediato con las pastillas de combustible 10.

De acuerdo con el invento, se han realizado una serie de pruebas para determinar la capacidad del invento para eliminar y almacenar el tritio. Las pruebas han sido realizadas para simular el ambiente de un reactor, e incluyen la colocación de un aparato de comprobación de extracción y retención de tritio en competición con la vaina de aleación de circonio para el tritio. Una serie de pruebas preliminares simuló igualmente la capacidad del invento para extraer y retener el tritio, en competencia con otros diversos medios.

Se observará que en todas las pruebas, el deuterio, que puede obtenerse más fácilmente, se utilizó en lugar del tritio. Es más fácil trabajar con deuterio en un laboratorio

y este último plantea menos problemas para la salud que el tritio. El tritio y el deuterio son similarmente sensibles a las barreras superficiales y a las reacciones de intercambio isotópicas. Igualmente, como es bien sabido en esta técnica, pueden utilizarse para el tritio y el deuterio técnicas similares de recuperación y detección. Como ocurre entre todos los isótopos de un elemento dado, las relaciones cinéticas del tritio y del deuterio son similares. Además, en resumen, el coeficiente de difusión del deuterio y del tritio a través de los materiales tratados aquí es el mismo, teniendo el tritio un coeficiente algo inferior al del deuterio.

EJEMPLO 1

La primera prueba de laboratorio consistió en una comparación entre ocho aparatos diferentes. Todas las muestras eran de masa similar. Se limpiaron con acetona y a continuación se secaron y pesaron antes de introducir las en un tubo de horno de cuarzo 60 (figura 6). Las muestras tenían bien la forma de hojas finas, de aproximadamente 0,254 mm de espesor (10 milésimas de pulgadas) o bien la forma de polvos como se indica más adelante, y se cortaron muestras de vaina de zircaloy-4 de vainas de combustibles reales. Se colocaron los polvos en crisoles de platino de alta pureza los cuales, al ser analizados a continuación, demostraron que no contenían esencialmente ninguna cantidad de deuterio. A continuación se extrajo el tubo de horno y se situó en un horno 62. Las ocho muestras se colgaron en el interior del tubo 60 por medio de un soporte de muestra de cuarzo 64. Después las muestras se calentaron a 650°C mientras se observaba la presión del gas y se analizaba la composición del horno 62 mediante espectrometría de masa. Cuando la atmósfera del gas en el horno 62 llegó a presentar un cambio nulo o pe-

queño, se redujo la temperatura del horno 62. Cuando la temperatura del tubo del horno 60 alcanzó 310°C, se añadió gas deuterio a una presión de 1,4 mm de mercurio al tubo 60 del horno, lo que corresponde a aproximadamente 1,2 cm³.

5 La presión se supervisó continuamente con un manómetro de capacitancia metálico y se redujo progresivamente hasta 0,44 mm de mercurio después de 42 horas. A continuación se enfrió el horno 62 a la temperatura ambiente y se efectuó un análisis de espectrometría de masa en la atmósfera de gas. Se demostró que 0,16 cm³ de deuterio permanecía en el sistema. A continuación se pesaron las muestras, se extrajo el deuterio de cada muestra mediante una técnica de extracción bajo vacío en caliente y se midió por análisis de espectrometría de masa. Esta operación consistía en calentar

10 cada muestra hasta aproximadamente 1.050°C, es decir por encima de la gama de temperatura (800°C-850°C) a la cual el hidrógeno y sus isótopos se separan del circonio y del zircaloy-4. La cantidad de deuterio se determinó por espectrometría de masa. Antes de cada experimento descrito aquí,

15 el sistema experimental se calibró en el National Bureau of Standards (NBS) Hydrogen Standards.

20

Los resultados se indican en la tabla I. Las letras "A" a "H" que representan cada muestra corresponden a las letras de la figura 6 que indican el emplazamiento relativo

25 de las muestras en el tubo de horno 60. La muestra "A" representa un polvo de circonio-titanio, con 6,2% en peso de níquel; la muestra "B" un polvo de circonio-titanio con 3,9% en peso de níquel; las muestras "C" y "D" eran vaina de Zircaloy-4; la muestra "E" que se describe aquí, un núcleo de Zircaloy-4

30 con un 5,7% en peso de capa externa de níquel; la muestra "F"

un núcleo de metal de circonio con una capa externa de paladio; la muestra "G" una aleación de circonio-titanio con un revestimiento de paladio, y la muestra "H" un núcleo de circonio con un revestimiento de vanadio del 10% en peso.

5 Como se representa en las tres columnas de características de la tabla I, el núcleo de Zircaloy-4 con capa externa de níquel ha demostrado ser muy superior a las demás muestras para extraer y retener el deuterio, incluso en competencia con una amplia variedad de otras muestras:

10

<u>TABLA I</u>			
<u>Muestra</u>	<u>D₂ (ppm)</u>	<u>D₂ (cc)</u>	<u>D₂ (Muestra cc/g)</u>
A	747	0,2487	4,180
B	669	0,2120	3,744
C	4,8	0,0056	0,026
15 D	2,9	0,0032	0,016
E	<u>2243</u>	<u>0,5286</u>	<u>12,556</u>
F	11,5	0,0058	0,064
G	34,2	0,0102	0,191
H	2,8	0,0036	0,016

20

EJEMPLO II

Se efectuó una segunda prueba de comparación utilizando el mismo procedimiento experimental descrito con referencia al ejemplo I. Sin embargo, entre las muestras estaban incluidas en este caso tres muestras incluyendo núcleos de Zircaloy-4 con capas externas de níquel de porcentaje en peso variable. Las muestras "B-2", "C-2", y "E-2" incluyen 10%, 5,7% y 3,3% de capa de níquel, respectivamente. La muestra "A-2" era material de vaina de Zircaloy-4; La muestra "D-2" un polvo de circonio-titanio con 6,2% en peso de níquel; 25 la muestra "F-2" un polvo de circonio-titanio con 3,9% en pe- 30

so de níquel; la muestra "G-2" Zircaloy-4 en hoja fina (0,127 mm - 0,005 pulgadas) de espesor; y la muestra "H-2" material de vaina de Zircaloy-4.

TABLA II

Muestra	D_2 (ppm)	D_2 (cc)	D_2 (Muestra cc/g)
A-2	1,2	0,0013	0,0067
B-2	122	0,0293	0,6832
C-2	45,1	0,0123	0,2526
D-2	4,6	0,0018	0,0258
E-2	2,4	0,0006	0,0134
F-2	2,3	0,0007	0,0129
G-2	11,2	0,0026	0,0627
H-2	0,6	0,0007	0,0034

Como se representa en la tabla II, las muestras que incluyen un núcleo interno de Zircaloy-4 y capas externas de níquel actúan de manera perfecta para la absorción del deuterio. Además, es evidente que la capacidad de extracción del deuterio aumenta de manera notable cuando se incrementa el porcentaje en peso de níquel:

EJEMPLO III

Se efectuó una tercera prueba de competición, utilizando el mismo procedimiento, e igualmente, el núcleo de Zircaloy-4 con una capa externa de níquel del 10% demostró ser muy superior. En la tabla III la muestra "A-3" era vaina de Zircaloy-4; la muestra "B-3" era una hoja de Zircaloy-4 con una capa externa de níquel del 10% en peso; la muestra "C-3" era un polvo de circonio-titanio con 7,75% en peso de cobre; la muestra "D-3" un polvo de circonio-titanio con 12,1% en peso de níquel; la muestra "E-3" un polvo de circonio-titanio con 12% en peso de cobre; la muestra "F-3" un polvo de

circonio-titanio con 6,5% en peso de níquel; la muestra "H-3" una hoja de Zircaloy-4; la muestra "I-3" vaina de Zircaloy-4.

TABLA III

	Muestra	D_2 (ppm)	D_2 (CC)	D_2 (Muestra cc/g)
5	A-3	0,9	0,001	0,005
	B-3	407	0,100	2,279
	C-3	29	0,003	0,160
	D-3	57	0,008	0,319
10	E-3	11	0,002	0,062
	F-3	19	0,003	0,106
	H-3	17	0,003	0,095
	I-3	1	0,001	0,006

EJEMPLO IV

15 Se efectuó una cuarta prueba de comparación similar a las que se han descrito más arriba. Sin embargo, en este caso, todas las muestras se recocióron a 660°C durante 15 horas en vacío antes de la adición de deuterio bajo presión. Igualmente, el Zircaloy-4 con una capa externa de níquel de 20 10% en peso demostró ser muy superior y la adsorción aumentó de manera notable. La muestra "A-4" era una muestra de vaina de Zircaloy-4; la muestra "B-4" era Zircaloy-4 con una capa externa de níquel; la muestra "C-4" un polvo de circonio-titanio con 7,75% en peso de cobre; la muestra "D-4" un polvo 25 de circonio-titanio con 12,1% de peso de níquel; la muestra "E-4" un polvo de circonio-titanio con 12% en peso de cobre; la muestra "F-4" un polvo de circonio-titanio con 6,5% en peso de níquel; la muestra "G-4" una hoja de Zircaloy-4; y la muestra "H-4" un material de vaina de Zircaloy-4.

TABLA IV

Muestra	D_2 (ppm)	D_2 (cc)	D_2 (Muestra cc/g)
A-4	4,3	0,0049	0,0241.
<u>B-4</u>	<u>1413</u>	<u>0,325</u>	<u>7,92</u>
C-4	40	0,0051	0,224
5 D-4	14	0,0018	0,079
E-4	16	0,0021	0,090
F-4	8	0,0012	0,045
G-4	6	0,0015	0,034
H-4	2	0,0026	0,011

10

EJEMPLO V

Las últimas pruebas se realizaran y se realizaron para simular el ambiente de un reactor, situando un aparato de verificación de extracción y retención de tritio 30 en competencia con vaina de Zircaloy-4. Se situó un aparato de verificación que se representa en la figura 7. El aparato de verificación, que se menciona más arriba bajo el nombre de "cápsula de prueba" 40, incluía una vaina de prueba de barra de combustible 32 de Zircaloy-4. La cápsula 40 tenía una longitud de aproximadamente 29,21 cm (11,5 pulgadas).

20 En la cápsula de prueba 40 estaban icluídos igualmente unos obturadores de extremidad 34 de Zircaloy-4, un aparato de extracción y almacenado de tritio 30 destinado a las pruebas, un generador de gas deuterio 36, y un separador de tubo de vidrio 38. El dispositivo de prueba 30 era una barra preparada

25 de una manera descrita más arriba, con una capa de níquel de 12% en peso, con una longitud aproximada de 3,81 cm (1,5 pulgadas) y un diámetro externo de 0,5 cm (0,2 pulgadas). Como se representa aquí, se situó en la extremidad superior de la capsula de prueba 40. En la extremidad inferior de la cápsula de prueba 40 se colocó el generador de deuterio 36. El

30

generador 36 tenía aproximadamente una longitud de 2.54 cm (1 pulgada) y una pared de níquel de 0,254 mm de espesor (10 milésimas de pulgada) y un diámetro externo de 4,76 mm (3/16 pulgadas). El generador 36 se hizo tomando una barra de níquel de alta pureza de 4,76 mm de diámetro (3/16 pulg.) y perforando el interior de la barra para obtener el espesor de pared deseado. La superficie inferior de la barra de níquel no se perforó. A continuación, se situó en el recinto de níquel una cantidad controlada de agua deuterizada (D_2O). Se colocó también en el interior del recinto hierro de alta pureza (Fe) bajo la forma de un alambre enrollado de manera helicoidal. Manteniendo la porción inferior del generador de deuterio 36 en una solución de nitrógeno líquido para solidificar el agua deuterizada, se obturó por soldadura la porción superior del recinto de níquel. Después del enfriamiento, el generador 36 se colocó en la porción inferior de la capsula de prueba 40, la cual había sido previamente cerrada por soldadura de uno de sus obturadores de extremidad 30. El separador de tubo 38 era un tubo de vidrio herméticamente cerrado de aproximadamente 18,9 cm (7-1/8 pulgadas) de largo adaptado de manera deslizante con holgura en la vaina de la barra de prueba 32. El dispositivo de prueba 30 se introdujo a continuación en la cápsula 40, y se soldó en su sitio el obturador extremo superior 34, cerrando así herméticamente la capsula aproximadamente con una presión de helio de una atmósfera. Se construyó una segunda capsula de prueba, con la sola diferencia de la inclusión de un tubo capilar situado en un punto adyacente al dispositivo de prueba 30. El tubo capilar contenía 260 microgramos (μg) de agua. El tubo se rompió a la temperatura de prueba, liberando vapor

de agua a temperatura elevada.

Para efectuar la prueba, se situó la cápsula 40 en un horno de temperatura progresiva que calentó la pared 32 de la vaina opuesta al separador de vidrio 38 y el generador de deuterio 36 a una temperatura ligeramente superior al dispositivo de prueba 30. El dispositivo 30 se sometió aproximadamente a 320°C mientras que la temperatura de la pared de la vaina 32 variaba entre 380°C y 320°C. La zona de mayor temperatura estaba incluida entre el generador de deuterio 36 y el aparato 30. El alambre de hierro reaccionó con el agua deuterizada para formar una combinación de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 a aproximadamente 300°C, y liberó el deuterio, el cual pasó libremente a través de la pared de níquel del generador 36. El separador de vidrio 38 formaba un pequeño elemento anular para conducir el deuterio al dispositivo de prueba 30, simulando el espacio anular entre la pila de pastillas de combustible 10 y el diámetro interno de la vaina 12 en una barra de combustible real. Se efectuó la prueba en una atmósfera de argon controlada que se supervisó para observar si el deuterio se escapaba; no se observó ningún escape de deuterio. La cápsula de prueba se mantuvo a esta temperatura durante siete días y a continuación se enfrió a la temperatura ambiente.

A continuación se realizaron múltiples análisis sobre las cápsulas de prueba. La perforación de las capsulas y la extracción de la atmósfera interna demostró que los únicos gases presentes eran helio y trazas de hidrocarburo. A continuación se efectuaron análisis de hidrógeno y deuterio en el aparato de prueba 30 y en los emplazamientos elegidos de la vaina de prueba 32 que están indicados por las flechas en la

figura 7. Los resultados se resumen en la tabla V. La letra "H" indica la cápsula con 260 μg de agua añadida.

		<u>TABLA V</u>			
		<u>Deuterio</u>		<u>Hidrógeno</u>	
		1	1H	1	1H
5	<u>Cápsula</u>				
	<u>Aparato</u>				
	ppm, %	7,0	5,3	22,9	35,
	en peso	30,4	23,0	96,8	149
	μg	51,6	55,1	22,9	36,2
10	<u>Vaina</u>				
	ppm, %	0,8	0,53	9,2	7,5
	en peso	28,1	18,6	323,0	262,0
	μg	47,7	44,6	76,6	63,6
	<u>Generador</u>				
15	ppm, %	0,3	0,1	1,4	0,55
	en peso	0,4	0,2	2,0	0,8
	μg	0,8	0,35	0,5	0,2

En la tabla V, el aparato de prueba 30 contenía aproximadamente 52% del deuterio inicial. Menos de 1% del deuterio permaneció en el generador 36. Además las pruebas demostraron que la humedad añadida tenía un efecto muy reducido sobre la capacidad del aparato 30 para extraer el deuterio. De hecho, aumentó el grado de extracción y de retención del deuterio por el dispositivo 30, en varios porcentajes. Se cree que este efecto se debe a la acumulación de una película de óxido sobre la superficie interna de la pared 32 de la vaina de prueba. La película podría verse mediante inspección visual, y era particularmente visible en la zona superior de la vaina 32, donde se liberó el agua. En el aparato 30 propiamente dicho no había ninguna película de este tipo

puesto que no se efectuó ninguna reacción con la capa de níquel adherente protectora. Ya que existe típicamente un exceso de humedad en la superficie y dentro de las pastillas de combustible 10 durante la fabricación, puede
5 preverse que se producirá el mismo efecto durante el funcionamiento del combustible en un reactor. Se formará una película de óxido sobre la superficie interna de la vaina de combustible 12 en el comienzo de la vida útil del combustible, formando así en cierto grado una barrera para impedir la interacción del tritio con la vaina 12. Esto aumentará el rendimiento del aparato de extracción y retención del tritio.

Como resultado suplementario, el aparato 24 puede realizar una función relacionada con la seguridad durante
15 el funcionamiento de la planta. En el caso improbable de fallo de la vaina 12 de una barra de combustible, el agua de refrigeración del reactor reacciona con la superficie interna de la barra de combustible. El aparato de extracción y retención de tritio 24 no solamente es inerte al refrigerante sino que conserva sus propiedades en presencia del
20 vapor formado por el refrigerante del reactor. En el caso improbable de fallo de la barra de combustible, el aparato actuará para absorber el hidrógeno libre, y no catalizará el agua de refrigeración entrante, como podría hacerlo un
25 aparato del tipo de aleación.

Otro beneficio del aparato 24 que se describe aquí es su capacidad en proporcionar una fuente de tritio relativamente menos costosa que la que consiste en obtener tritio a partir de una solución acuosa. Se ha utilizado tritio como
30 elemento trazador en numerosas aplicaciones. Se emplea tam-

bien en tratamientos médicos. Después de que una barra de combustible que contiene el dispositivo descrito ha sido retirada de un reactor, el dispositivo 24 puede ser extraído fácilmente y tratado separadamente. Calentando el dispositivo a una temperatura en la gama de 1.100°C bajo vacío de 10^{-6} mm de Hg, el tritio arrastrado es liberado, lo mismo que el hidrógeno arrastrado, en fase gaseosa. La separación del tritio de este medio es notablemente más fácil que la separación del agua.

10 Por tanto, puede verse que el aparato descrito aquí proporciona un medio para extraer y almacenar el tritio gaseoso. Es particularmente aplicable a la utilización en barras de combustible nuclear, donde su funcionamiento no es mer-

15 mado por el vapor de agua residual o por los demás gases producidos por la fisión en el interior de una barra. Además, limita la reacción del tritio con la vaina de la barra de combustible, y puede fabricarse fácilmente e incorporarse en los tipos de barra de combustible existentes. No plantea ningún problema suplementario en el caso improbable de fallo

20 de la barra de combustible, y puede proporcionar tritio para utilidades médicas, como agente trazador, y en otras aplicaciones. Es evidente que pueden realizarse numerosas modificaciones y variaciones a la vista de las enseñanzas que anteceden. Por consiguiente, se entiende que dentro del

25 alcance de las reivindicaciones adjuntas, el invento puede llevarse a la práctica de manera distinta de la que se describe aquí específicamente.

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

1

REIVINDICACIONES

1. Barra de combustible destinada a ser utilizada en un reactor nuclear, que incluye una multiplicidad de pastillas hechas de material nuclear, una vaina tubular que contiene dichas pastillas, un dispositivo que cierra herméticamente dicha barra, con una cámara de pleno formada en el interior de dicha barra, caracterizada porque un aparato de contención de tritio está situado en el interior de dicha cámara de pleno y dicho dispositivo posee un núcleo que consiste en un material seleccionado del grupo formado por circonio y aleaciones de circonio y una capa externa adherente alrededor de dicho núcleo que consiste en un material seleccionado del grupo formado por níquel y aleaciones de níquel.

5

10

15

2. Barra de combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho núcleo del citado dispositivo está hecho con Zircaloy-4, y dicha capa externa adherente consiste en 8 a 12% en peso de níquel.

20

3. Barra de combustible según la reivindicación 2, caracterizada porque dicho núcleo del citado dispositivo de Zircaloy-4 tiene un espesor incluido entre 0,25 mm y 0,75 mm (0,01 y 0,03 pulgadas).

25

4. Barra de combustible según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizada porque dicha capa externa constituye por lo menos 5% del peso de dicho aparato.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: BARRA DE COMBUSTIBLE DESTINADA A SER UTILIZADA EN UN REACTOR NUCLEAR.

30



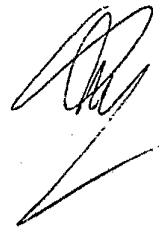
1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de veinticu
tro paginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 4 de Octubre 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.p.



10

15

20

25



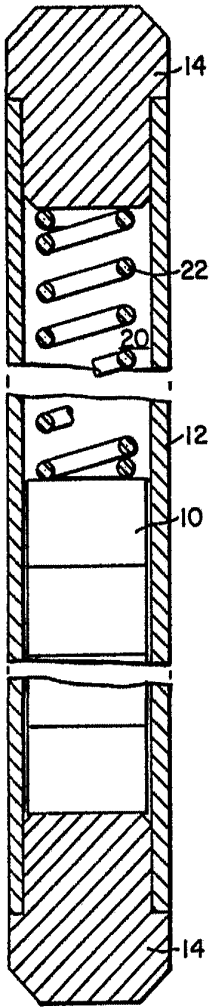


FIG. 1

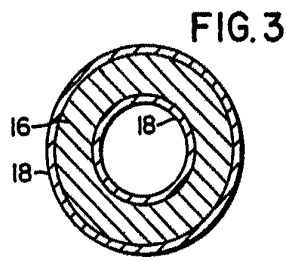


FIG. 3

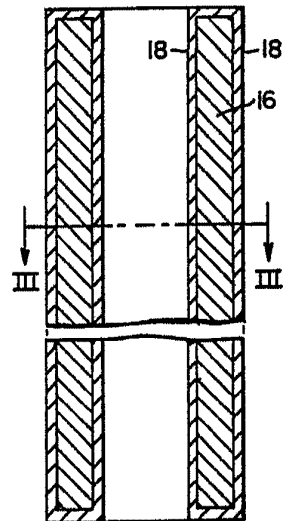


FIG. 2

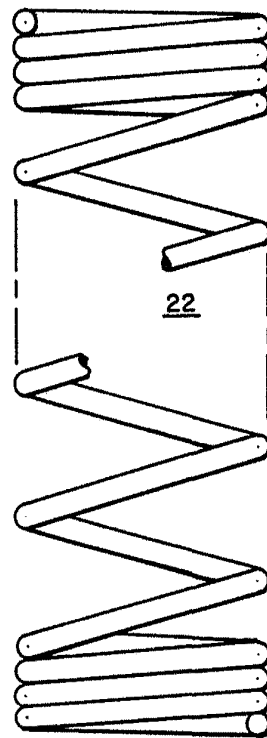


FIG. 4

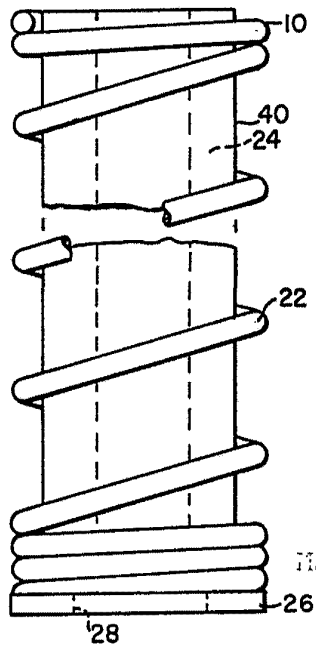


FIG. 5

BECATO VARIABLE
Madrid, 4. Octubre 1926
BERNARD UNGER
P.P.

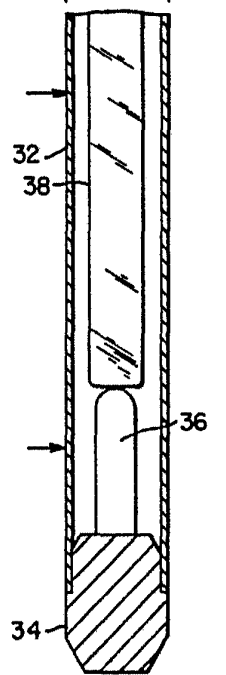
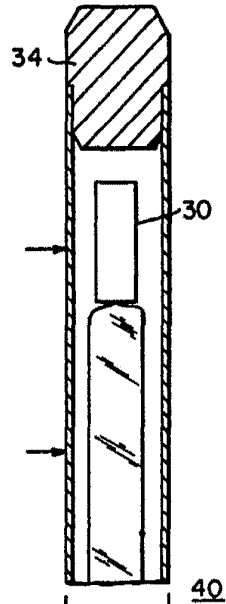


FIG. 7

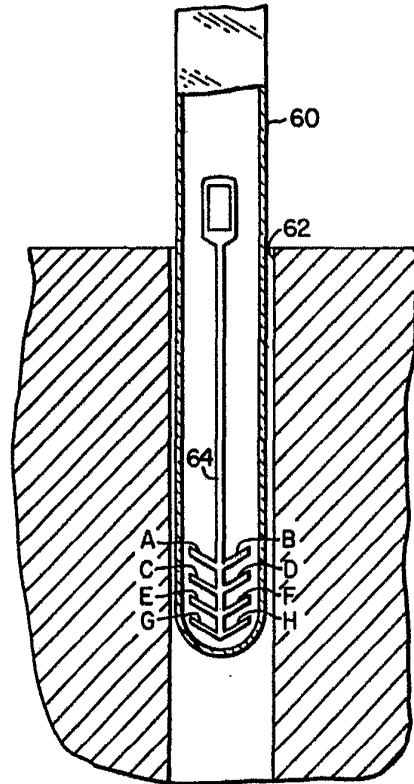


FIG. 6

ESCALA VARIABLE.
Madrid, 4 Octubre 1976
BERNARDINO UNGRIA
P.D.