

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NÚMERO 462900	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 4-10-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 729.860	(32) FECHA 4-10-76	(33) PAIS Estados Unidos
<i>e23e 1/10 ; e21e 3/14</i>		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>A61K 31/00 ; A61K 31/02 ; A61K 31/04 ; A61K 31/06 ; A61K 31/08 ; A61K 31/10 ; A61K 31/12 ; A61K 31/14 ; A61K 31/16 ; A61K 31/18 ; A61K 31/20 ; A61K 31/22 ; A61K 31/24 ; A61K 31/26 ; A61K 31/28 ; A61K 31/30 ; A61K 31/32 ; A61K 31/34 ; A61K 31/36 ; A61K 31/38 ; A61K 31/40 ; A61K 31/42 ; A61K 31/44 ; A61K 31/46 ; A61K 31/48 ; A61K 31/50 ; A61K 31/52 ; A61K 31/54 ; A61K 31/56 ; A61K 31/58 ; A61K 31/60 ; A61K 31/62 ; A61K 31/64 ; A61K 31/66 ; A61K 31/68 ; A61K 31/70 ; A61K 31/72 ; A61K 31/74 ; A61K 31/76 ; A61K 31/78 ; A61K 31/80 ; A61K 31/82 ; A61K 31/84 ; A61K 31/86 ; A61K 31/88 ; A61K 31/90 ; A61K 31/92 ; A61K 31/94 ; A61K 31/96 ; A61K 31/98</i>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(24) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR POR REACCION QUIMICA UNA PELICULA METALICA SOBRE UN ARTICULO CONSTITUIDO POR CIRCONIO O ALEACION DE CIRCONIO.

(71) SOLICITANTE (S)
GENERAL ELECTRIC COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 River Road, SCHENECTADY, New York 12305 Estados Unidos

(72) INVENTOR (ES)
Robert Erandel Donaghy, de nacionalidad estadounidense

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

El invento se refiere a un procedimiento para depositar por un sistema de reacción química una capa de metal sobre circonio o aleación de circonio, y más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento mejorado para depositar por un procedimiento de reacción química una película metálica, tal como una película de cobre sobre la superficie interna de un largo tubo cilíndrico hueco hecho de circonio o de aleación de circonio.

Actualmente, se diseñan, construyen y utilizan reactores nucleares en los cuales el combustible nuclear está contenido en elementos de combustible que pueden presentar varias formas geométricas tales como placas, tubos o barras. El material combustible está usualmente contenido en un recipiente o en una vaina conductora del calor, resistente a la corrosión y no reactiva. Los elementos están ensamblados conjuntamente en un retículo a distancias fijas los unos de los otros en el interior de un canal o de una región de circulación de refrigerante formando un conjunto de combustible, y se combina un número suficiente de conjuntos de combustible para formar el conjunto de reacción en cadena de fisión nuclear o núcleo del reactor capaz de una reacción de fisión automantenida. A su vez, el núcleo está contenido en un recipiente de reactor a través del cual se hace pasar un refrigerante.

La vaina sirve varios propósitos y dos de los principales son: en primer lugar impedir el contacto y las reacciones químicas entre el combustible nuclear y el refrigerante o el moderador si está presente un moderador, o con ambos si están presentes al mismo tiempo un refrigerante y un moderador; y en segundo lugar impedir que los productos de fisión reactivos, algunos de los cuales son gases, sean liberados a partir del

combustible en el refrigerante o en el moderador o en ambos si se utilizan a la vez refrigerante y moderador. Los materiales de envainado corrientes son el circonio y sus aleaciones, así como otros que se emplean corrientemente. El fallo de la vaina, es decir una pérdida de su estanqueidad puede contaminar el re-
5 refrigerante o el moderador y los sistemas asociados, con productos radioactivos de larga vida en un grado que interfiere con el funcionamiento de la instalación.

Se han presentado dificultades en la explotación de elementos de combustible nuclear que emplean ciertos metales y aleaciones como material de envainado debido a las reacciones mecánicas o químicas de estos materiales de envainado en ciertas circunstancias. El circonio y sus aleaciones, en circunstancias normales, constituyen excelentes materiales de envaina-
10 do de combustible nuclear, ya que tienen reducidas secciones de absorción de neutrones, y a temperaturas inferiores aproximadamente a 398°C (750°F) son resistentes, dúctiles, extremadamente estables y no reactivos en presencia de agua desmineralizada o vapor que se utilizan corrientemente como refrigerantes y moderadores en los reactores.
15

Sin embargo, el funcionamiento de los elementos de combustible ha revelado un problema relacionado con el agrietamiento debido a la fragilidad de la vaina producida por las interacciones entre el combustible nuclear, la vaina y los productos de fisión producidos durante las reacciones de fisión nuclear. Se ha descubierto que este agrietamiento debido a la fragilidad es producido por fuerzas mecánicas localizadas que resultan de la dilatación diferencial del combustible en contacto con la vaina (es decir que las fuerzas aplicadas a la
25 vaina están localizadas en las grietas del combustible nuclear).
30

Los productos de fisión corrosivos son liberados a partir del combustible nuclear y están presentes en la intersección de las grietas del combustible con la superficie de la vaina. Los productos de fisión se crean en el combustible nuclear durante la reacción de fisión en cadena que se produce durante el funcionamiento de un reactor nuclear. La fuerza localizada es ampliada por la elevada fricción que existe entre el combustible y la vaina.

Un recipiente de envainado compuesto descrito en la solicitud de patente de los Estados Unidos, número de serie 522.769 presenta un rendimiento y una resistencia mejorados en presencia de reacciones mecánicas y químicas. Esta solicitud de patente ha sido presentada a nombre de Gerald M. Gordon y Robert L. Cowan el 11 de noviembre de 1974 y ha sido cedida al mismo cesionario que la presente invención. El recipiente de envainado compuesto está constituido por una capa externa que consiste en circonio o una aleación de circonio que lleva unida en la superficie interna de su capa exterior una capa protectora de un material elegido en el grupo que consiste en cobre, níquel, hierro y aleaciones de estos metales. Se describen varios métodos para revestir la superficie interna de la capa externa de circonio o de aleación de circonio con la capa protectora, y uno de los métodos consiste en un revestimiento electrolítico. El cobre es un material particularmente preferido para ser utilizado como capa protectora.

En la patente de los Estados Unidos, número 4.017.368 se describe una nueva solución electrolítica acuosa de activación, así como un método para formar electrolíticamente una capa metálica sobre circonio y aleaciones de circonio. El método de revestimiento electrolítico según el invento es particu-

larmente adecuado para revestir la superficie interna de circo
nio o de aleación de circonio con una capa protectora de cobre,
níquel o hierro (como en la patente belga 835.480). La primera
parte del procedimiento consiste en activar el circonio o la
5 aleación de circonio en una solución electrolítica acuosa esta
bilizada de activación que incluye aproximadamente 10 a 20 gra
mos de bifluoruro por litro y 0,75 a 2 gramos aproximadamente
de ácido sulfúrico por litro. La solución se estabiliza median
te inmersión de circonio decapado en la solución durante por
10 lo menos diez minutos aproximadamente. La segunda parte del
procedimiento consiste en recubrir electrolíticamente el mate
rial a base de circonio en un baño de galvanoplastia del metal
que ha de ser depositado sobre el material a base de circonio
en presencia de un electrodo.

15 Los materiales a base de circonio activados en una
solución de bifloruro de amonio-ácido sulfúrico tienen en su
superficie una primera capa negra que se adhiere ligeramente
al sustrato de circonio y que es conductora de la electricidad.
Se cree que la primera capa permite iniciar el recubrimiento
20 electrolítico del material a base de circonio. Estos materia
les a base de circonio activado presentan igualmente sobre la
primera capa una segunda capa que es una capa débilmente adhe
rente de color similar al de la primera capa. Se cree que la
presencia de esta segunda capa tiene un efecto perjudicial so
25 bre la adherencia y es capaz de dar lugar a la formación de
vejigas en el revestimiento.

Un procedimiento de recubrimiento electrolítico ne
cesita la utilización de un electrodo que tiene aproximadamen
te la misma longitud que la pieza que ha de ser recubierta.
30 La vaina de combustible nuclear es un tubo de aproximadamente

4,25 m (14 pies) de longitud y aproximadamente 12,7 mm (0,5
pulgadas) de diámetro interno. Esto significa que se necesi-
ta para un procedimiento de recubrimiento electrolítico un
electrodo de aproximadamente 4,25 m de longitud (14 pies) con
5 un diámetro de aproximadamente 3,17 mm (0,125 pulgada). La
utilización de este electrodo puede plantear problemas de cor-
tocircuito.

Además la introducción y la extracción de un electro-
do en la cavidad de un tubo cilíndrico hueco durante una opera-
10 ción de recubrimiento electrolítico necesita tiempo y puede
crear problemas cuando se intenta automatizar la operación.

Por consiguiente es conveniente desarrollar un proce-
dimiento de reacción química para depositar una capa metálica
en la superficie interna de una vaina de circonio o de alea-
15 ción de circonio.

Se ha descubierto ahora que un artículo constituido
por circonio o una aleación de circonio puede revestirse con
una capa metálica de un metal elegido en el grupo que consiste
en cobre y níquel utilizando un proceso de revestimiento por
20 reacción química. La primera fase del proceso consiste en acti-
var el artículo en una solución acuosa estabilizada de activa-
ción constituida aproximadamente por 10 a 20 gramos de difluo-
ruro de amonio por litro y por aproximadamente 0,75 a 2 gramos
de ácido sulfúrico por litro. La siguiente fase de la opera-
25 ción consiste en eliminar la película débilmente adherente que
se forma en el artículo durante la fase de activación. La últi-
ma fase del proceso consiste en poner en contacto el artículo
con una solución de recubrimiento por reacción química que con-
tiene el metal que ha de depositarse en el artículo después de
30 un tiempo de contacto suficiente con el artículo.

La eliminación de la película débilmente adherida que se forma en el artículo durante la fase de activación puede efectuarse por tratamiento químico, tratamiento ultrasónico o frotando la superficie con algodón o un material orgánico. La eliminación química de la película se efectúa utilizando (a) una solución acuosa que incluye de 2 a 10% aproximadamente de ácido fluobórico estando el resto constituido por agua, o (b) una solución acuosa que incluye de 2 a 10% aproximadamente de ácido hidroflosilícico estando el resto constituido por agua. La supresión ultrasónica de la película se efectúa sumergiendo el artículo en agua y aplicando energía ultrasónica al artículo.

Las ventajas del presente invento podrán verse más claramente leyendo la siguiente descripción del invento y las reivindicaciones adjuntas.

El invento consiste en un procedimiento para depositar por reacción química una película metálica sobre un artículo constituido por circonio o una aleación de circonio. De manera general el procedimiento incluye una fase de activación del artículo, una fase de supresión de cualquier película o películas débilmente adheridas formadas en el artículo durante la fase de activación, y una fase que consiste en poner en contacto el artículo con una solución de recubrimiento por reacción química que contiene el metal que ha de ser depositado sobre el artículo después de un tiempo de contacto suficiente con el artículo. El procedimiento puede incluir igualmente las fases opcionales que consisten en enjuagar el artículo en agua (preferentemente agua desionizada) después de la fase de activación, de la fase de supresión de la película y de la fase de recubrimiento por reacción química. El enjuague impide que sea

arrastrada a la superficie del artículo la solución con la cual estaba en contacto, de tal manera que no se formen depósitos o películas procedentes de esta solución en el artículo. Cuando el artículo ha de ponerse en contacto con otra solución, el enjuague impide también la introducción de impurezas en esta otra solución.

Una descripción detallada del procedimiento del presente invento se presenta en lo que sigue, según se ilustra en la figura adjunta. En la primera fase, el artículo de circonio o de aleación de circonio se pone en contacto con una solución acuosa estabilizada de activación que incluye aproximadamente de 10 a 20 gramos de bifluoruro de amonio por litro (preferentemente una cantidad inicial de aproximadamente 15 gramos de bifluoruro de amonio por litro) y aproximadamente 0,75 a 2 gramos de ácido sulfúrico por litro (preferentemente una cantidad inicial de aproximadamente 1,0 gramo por litro). La solución se estabiliza sumergiendo un trozo de circonio decapado durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos a la temperatura ambiente. Se ha comprobado que las soluciones que se salen de los límites indicados más arriba con relación al componente de bifluoruro de amonio y al componente de ácido sulfúrico, no producen revestimientos especialmente adherentes en el artículo.

El artículo se pone en contacto con la solución de activación acuosa durante aproximadamente un minuto a la temperatura ambiente, (aproximadamente 20-30°C) y se agita la solución de activación en este momento o antes de poner en contacto el artículo con la solución. El artículo queda preparado para su utilización inmediata en la siguiente fase de este proceso o puede ser almacenado durante varios días o más

tiempo antes de ser empleado en las siguientes fases de este proceso.

5 La operación opcional que consiste en enjuagar el artículo en agua puede realizarse, utilizando preferentemente agua desionizada para liberar el artículo de cualquier rastro residual de la solución de activación.

10 La siguiente fase consiste en eliminar cualquier película débilmente adherida (es decir "floja") formada en el artículo durante la fase de activación. Esta fase se realiza bien (1) poniendo el artículo en contacto con una solución química de modo que la solución elimine la película del artículo, (2) utilizando energía ultrasónica para eliminar la película, o (3) limpiando la superficie del artículo con un escobillón de algodón o de material orgánico tal como nylon o poliéster. El escobillón orgánico puede enrollarse al-
15 rededor de un tapón de caucho e introducirse a través del artículo cuando éste está constituido por un tubo hueco, teniendo el tapón envuelto aproximadamente el mismo tamaño que el diámetro interno del tubo. Esto deja el artículo con una película o capa superficial conductora de la electricidad oscura y adherente, de óxido de circonio que puede recubrirse con cualquiera de las soluciones de revestimiento con metal por reacción química.

20 Una solución química destinada a ser puesta en contacto con el artículo para eliminar la película débilmente adherida consiste aproximadamente en 2 a 10% en volumen de ácido fluobórico en agua. Las soluciones con un contenido inferior a 2% no eliminan la película débilmente adherida, y las soluciones con un contenido superior al 10% empiezan a atacar la película más adherente que está situada debajo de la
25
30

película débilmente adherida. La solución tiene una temperatura aproximadamente 25_{-5}^{+5} °C, y se pone el artículo en contacto con esta solución durante aproximadamente 1 minuto $+10$ segundos.

5 Otra solución química destinada a ser puesta en contacto con el artículo para eliminar la película débilmente adherida está constituida por aproximadamente 2 a 10% en volumen de ácido hidrofliuosilícico en agua. Las soluciones con un contenido inferior a 2% no eliminan la película débilmente adherida, y las soluciones con un contenido superior a 10%
10 aproximadamente empiezan a atacar la película más adherente que está situada debajo de la película débilmente adherida. La solución tiene una temperatura de aproximadamente 25_{-5}^{+5} °C, y el artículo se pone en contacto con esta solución durante
15 aproximadamente 1 minuto $+10$ segundos.

 La eliminación de la película débilmente adherida del artículo puede también efectuarse utilizando un enjuague ultrasónico en agua, es decir sumergiendo el artículo en agua y aplicando energía ultrasónica en la gama de aproximadamente
20 20.000 a 300.000 ciclos por segundo. Esta operación se prolonga durante un tiempo de aproximadamente 1 a 2 minutos, o más, o hasta que la observación visual indique que no queda película por eliminar. Por debajo de 20.000 ciclos por segundo, aproximadamente, la velocidad de eliminación es demasiado lenta, y el equipo que permite un funcionamiento por encima de
25 300.000 ciclos por segundo es más costoso.

 La limpieza del artículo para eliminar la película débilmente adherida se efectúa frotando uniformemente la superficie con algodón o papel, u otro material absorbente, o
30 cepillando la superficie con un cepillo que contiene cerdas

de jabalí naturales o cerdas de nylon. En un método, se fro-
tan sobre la superficie del artículo escobillones de algodón
o escobillones orgánicos, tales como escobillones de polies-
ter y nylon. Cuando el artículo tiene la forma de un tubo, se
5 arrastra el escobillón a través del tubo utilizando presión
de aire.

A continuación, después de eliminar cualquier pelí-
cula débilmente adherida, puede llevarse a la práctica una
fase opcional de enjuague del artículo en agua, preferente-
mente utilizando agua desionizada, para eliminar del artícu-
lo cualquier rastro desigual del material empleado para eli-
minar la película débilmente adherida. Esta operación es con-
veniente cuando se ha utilizado una de las soluciones químicas.
10

El artículo se pone en contacto con una solución
de revestimiento por reacción química que contiene el metal
que debe depositarse en el artículo después de un contacto
suficiente con el mismo. De manera típica, la solución de re-
vestimiento por reacción química se hace fluir uniformemente
sobre la superficie del artículo para obtener la formación
de una capa uniforme de metal sobre el artículo.
15
20

Los metales preferidos para ser depositados en un
artículo de circonio o de aleación de circonio incluyen el
cobre y el níquel, y un metal particularmente preferido para
ser depositado sobre el artículo es el cobre.
25

Para depositar cobre, se ha utilizado un baño acuo-
so de la siguiente composición: 3,6 gramos/litro de sulfato
de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 25 gramos/litro de tartrato de so-
dio-potasio ($\text{K Na C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 3,8 gramos/litro de hidró-
xido de sodio (Na OH), y 10 ml/litro de una solución de for-
30

maldehído al 35% (HCOOH), estando el resto constituido por
agua. Otras fórmulas particulares de revestimiento de cobre
por reacción química pueden ser utilizadas, por ejemplo las
que están identificadas bajo las denominaciones MacDermid
5 9038, Shipley CP 74 y Sel-Rex CU510. El baño de recubrimien-
to metálico se agita y se hace pasar uniformemente sobre el
artículo que ha de ser revestido manteniéndolo a una tempera-
tura de aproximadamente 50 a 75°C, siendo la temperatura pre-
ferida de 70₋₂^oC. Este procedimiento produce una adherencia
10 de recubrimiento muy buena sin porosidad. Para garantizar
que el artículo revestido podrá ser utilizado a temperaturas
elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se des-
gasifica el artículo revestido a una temperatura de aproxima-
damente 149 a 204°C (300 a 400°F) durante un tiempo de apro-
ximadamente tres horas. Durante esta operación de desgasifi-
cación se eleva la temperatura desde la temperatura ambiente
15 hasta la temperatura final a razón de aproximadamente 27,7^oC-
69,4^oC por hora (50-125°F).

Durante la formación del revestimiento de cobre
20 sobre el artículo, se desprende una cantidad considerable de
gas hidrógeno. La solución de recubrimiento con cobre por
reacción química se hace fluir lentamente sobre el artículo,
y esto hace que el hidrógeno tienda a adherirse a la pared
del tubo. Es preciso eliminar este gas hidrógeno de modo que
25 no forme una contrapresión durante la operación de recubri-
miento (es decir una presión sobre la superficie del artícu-
lo cuyo revestimiento se está efectuando, capaz de interrumpir
la operación de recubrimiento). El proceso de recubri-
miento es facilitado además cuando la superficie del artícu-
30 lo que ha de ser recubierto está dispuesta verticalmente de

modo que el hidrógeno que se desprende se escape hacia arriba alejándose de la superficie que se está recubriendo.

Para formar una capa de níquel o de circonio, se utiliza un baño acuoso de la siguiente composición: 30 gramos/litro de cloruro de níquel ($\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 10 gramos/litro de hipofosfito de sodio ($\text{Na H}_2 \text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 12,6 gramos/litro de citrato de sodio ($\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), 5 gramos/litro de acetato de sodio ($\text{Na C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$) y una cantidad suficiente de hidróxido de sodio (NaOH) para obtener un pH en la gama de 4 a 6. Otras fórmulas particulares de formación de revestimiento de níquel por reacción química pueden utilizarse, por ejemplo las que están identificadas por las designaciones Enplate 410 y Enplate 416. El baño de recubrimiento se agita y se hace pasar uniformemente sobre el artículo que ha de ser recubierto manteniéndolo a una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C (194 a 212°C), siendo la temperatura preferida de 95⁺²°C. Esta operación permite obtener una adherencia de recubrimiento muy buena, sin porosidad. Con el objeto de asegurar que el artículo recubierto podrá ser empleado a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se utiliza el mismo procedimiento de desgasificación que para el cobre.

Los artículos tratados por el procedimiento según el invento pueden ser materiales a base de circonio tomados directamente de las operaciones de mecanización, o pueden ser artículos que han sido sometidos previamente a una limpieza mecánica (por ejemplo por chorro de arena) o artículos que han sido limpiados químicamente (es decir que han sido limpiados por ataque con ácido y/o agente alcalino).

Utilizando el método y la solución de activación acuosa descritos más arriba, es posible obtener un depósito

continuo del metal que ha de recubrir el artículo de circonio o de aleación de circonio con un espesor mínimo de aproximadamente 1,5 micrones o más. Para obtener los mejores resultados es preferible formar sobre el artículo una capa de un espesor de 3 a 5 micrones aproximadamente, y es posible conseguir revestimientos todavía más gruesos con el procedimiento según el invento. Los artículos recubiertos de metal utilizando el procedimiento descrito más arriba, el circonio está protegido contra la mayoría de los agentes usuales que se encuentran a temperaturas elevadas, incluyendo oxígeno, aire, agua, vapor y productos de fisión producidos en los elementos de combustible nuclear durante la fisión nuclear.

Después de la operación de recubrimiento con metal, es posible someter los revestimientos metálicos formados en el artículo a varios tratamientos, que incluyen los tratamientos de recocido por difusión o de recubrimiento con un segundo metal.

El procedimiento según el invento permite obtener artículos recubiertos con una mejor adherencia entre la capa de metal formada y el artículo. Los artículos revestidos de acuerdo con el invento satisfacen la prueba de adherencia (American Society for Testing Materials Standard B571-72) que exige que la muestra sea doblada en 180° repetidas veces hasta que se rompa. Después de la rotura del artículo no se detecta ninguna separación de la capa metálica depositada en los artículos recubiertos de acuerdo con el procedimiento según el invento.

Los ejemplos no limitativos que siguen, ilustran los resultados obtenidos llevando a la práctica el invento para obtener revestimientos sobre artículos de circonio,

EJEMPLO 1

Un tubo hueco de vaina de circaloy-2 de 4 metros de longitud, 10,7 mm de diámetro interno y 12,4 mm de diámetro externo, ha sido revestido de acuerdo con el siguiente procedimiento. El tubo había sido previamente sometido al ataque químico en una solución ácida de 50% en peso de ácido fluorhídrico y 50% en peso de ácido nítrico, había sido puesto en contacto con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso, y había sido a continuación enjuagado en agua.

El tubo se limpió en 1.1.1 tricloretoano, se enjuagó en agua desionizada y se dejó secar. La superficie interna de la parte final de una longitud de $7,6 \pm 1,3$ mm de cada extremidad del tubo, se revistió con una laca de vinilo.

A continuación, se bombeó a través del tubo una solución acuosa estabilizada de activación con un caudal de 1.000 ± 200 ml/minuto. La solución estaba constituida por 15 gramos/litro de bifluoruro de amonio, 0,5 ml/litro de ácido sulfúrico y estando el resto constituido por agua desionizada. La solución se estabilizó sumergiendo en ella circonio decapado durante 10 minutos aproximadamente. El bombeo se prosiguió durante un minuto. La temperatura de la solución era de $21 \pm 2^\circ\text{C}$ mientras se bombeaba a través del tubo.

El tubo se enjuagó mediante circulación a temperatura ambiente de agua desionizada a través del tubo durante un minuto con un caudal de aproximadamente 1.000 ± 200 ml/minuto.

La película débilmente adherida (floja) situada en la superficie interna del tubo se eliminó introduciendo el tubo en un baño de agua y aplicando al tubo energía ultrasónica de una frecuencia de 40.000 ± 5.000 ciclos por segundo durante un minuto mientras se hacía circular agua desionizada a

través del tubo. El agua saliendo del tubo era oscura y conforme el tiempo iba pasando el agua se hacía más clara y después de un minuto salía sustancialmente limpia.

5 Se desconectó la energía ultrasónica, y se enjuagó de nuevo el tubo haciendo circular agua desionizada (a la temperatura ambiente) a través del tubo, durante un minuto, con un caudal de aproximadamente 1.000 ± 200 ml/minuto.

10 A continuación, se formó una capa metálica sobre el tubo bombeando una solución de revestimiento de cobre por reacción química a través del tubo con un caudal de 1.000 ± 200 ml/minuto durante 2 horas. La solución estaba constituida por 3,6 gramos/litro de sulfato de cobre, 25 gramos/litro de tartrato de sodio-potasio, 3,8 gramos/litro de hidróxido de sodio, 10 ml/litro de formaldehído, estando el resto consti-
15 tuido por agua desionizada. La temperatura de la solución de revestimiento se mantuvo entre 50 y 60°C, mientras se bombeaba a través del tubo. A continuación, se purgó el tubo con un gas inerte (nitrógeno) durante un minuto con un caudal de 84,93 litros/minuto (3 pies³/minuto).

20 A continuación se enjuagó el tubo haciendo circular agua desionizada a la temperatura ambiente a través del tubo durante 5 minutos con un caudal de aproximadamente 1.000 ± 200 ml/minuto.

25 El tubo se secó con aire y se suprimió la laca en cada extremidad, utilizando 1.1.1 tricloroetano.

El examen del tubo demostró que se había formado una capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme, sobre la superficie interna del tubo de circaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

30

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con otros tubos de circaloy-2 de dimensiones idénticas. Se utilizó el mismo procedimiento salvo un cambio en la fase de supresión de la película débilmente adherida que permanece en el tubo después de la fase de activación.

En este ejemplo, 6 escobillones de algodón se introdujeron neumáticamente a través del tubo a la velocidad de aproximadamente 100 metros/segundo. Se observó que los 5 primeros escobillones estaban decolorados, presentando cada uno de los sucesivos escobillones una menor decoloración y siendo el sexto escobillón sustancialmente exento de cualquier decoloración.

El examen del tubo después de la fase de recubrimiento por reacción química indicó que se había formado una capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme, sobre la superficie interna del tubo de circaloy, salvo en las extremidades cubiertas por la laca.

EJEMPLO 3

Se utilizó el procedimiento del ejemplo 1, utilizando en lugar de los escobillones de algodón, 6 escobillones orgánicos preparados enrollando alrededor de tapones de caucho cilíndricos una sola capa de poliéster para obtener un diámetro de tapón de aproximadamente 10 mm.

Se observó una decoloración de los 5 primeros escobillones y cada uno de los sucesivos escobillones presentaba una menor decoloración, estando el sexto escobillón sustancialmente exento de cualquier decoloración.

El examen del tubo después de la operación de recubrimiento por reacción química indicó que se había formado una

capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme sobre la superficie interna del tubo de circaloy, salvo en las extremidades recubiertas con la laca.

EJEMPLO 4

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con otro tubo de circaloy-2 de dimensiones idénticas. El procedimiento es idéntico salvo un cambio en la fase de supresión de la película débilmente adherida que permanece en el tubo después de la fase de activación.

10 En este ejemplo, se bombeó a través del tubo una solución acuosa constituida por aproximadamente 10% en volumen de ácido fluobórico, con un caudal de 1.000[±]200 ml/minuto. Se continuó el bombeo durante aproximadamente un minuto y se obtuvo una supresión extremadamente eficaz de la película débilmente adherida en el tubo.

15 El examen del tubo después de la fase de recubrimiento por reacción química indicó que se había formado una capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme, sobre la superficie interna del tubo de circaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

20

EJEMPLO 5

 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con otro tubo de circaloy-2 de dimensiones idénticas. El proceso es idéntico salvo un cambio en la fase de supresión de la película débilmente adherida que permanece en el tubo después de la fase de activación.

25

 En este ejemplo, se bombeó a través del tubo una solución acuosa constituida por aproximadamente 10% en volumen de ácido hidrofluosilícico con un caudal de 1.000[±]200 ml/minuto. Se continuó el bombeo durante aproximadamente un minuto,

30

obteniéndose la supresión muy eficaz de la película débilmente adherida en el tubo.

El exámen del tubo después de la fase de recubrimiento por reacción química, demostró que se había formado una capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme, en la superficie interna del tubo de circaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

TRADUCCION LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

- 10 A - Artículo de circonio o de aleación de circonio.
B - Contacto con solución de activación a base de bifluoruro de amonio y ácido sulfúrico.
C - Enjuague en agua (operación opcional).
D - Eliminación de la retícula débilmente adherida.
E - Enjuague en agua (operación opcional).
15 F - Contacto con solución de revestimiento por reacción química.
G - Enjuague en agua (operación opcional).

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

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para depositar por reacción química una película metálica sobre un artículo constituido por circonio o aleación de circonio, que incluye las operaciones que consisten en:

25

(a) activar el artículo en una solución acuosa de activación que se compone esencialmente de aproximadamente 10 a 20 gramos por litro de bifluoruro de amonio y aproximadamente 0,75 a 2 gramos por litro de ácido sulfúrico, estabilizándose la solución mediante inmersión de circonio decapado en dicha solución durante 10 minutos aproximadamente,

30

(b) eliminar cualquier película débilmente adherida que se haya formado en el artículo durante la fase de activación, y

5 (c) poner en contacto el artículo con una solución de revestimiento capaz de depositarse por reacción en el artículo activado y que contiene el metal que ha de ser depositado sobre el mismo, después de un contacto suficiente con el artículo.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo se enjuaga en agua después de cada fase de la reivindicación 1.

3. - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agua es agua desionizada.

15 4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de eliminación de la película débilmente adherida consiste en sumergir el artículo en agua y aplicar energía ultrasónica al artículo sumergido.

20 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en poner en contacto el artículo con una solución acuosa que incluye aproximadamente de 2 a 10% en volumen de ácido fluobórico.

6. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en poner en contacto el artículo con una solución acuosa que incluye aproximadamente de 2 a 10% en volumen de ácido hidrofusilícico.

25 7. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de eliminación de la película débilmente adherida consiste en poner en contacto el artículo con un escobillón.

8. - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el escobillón está constituido por un mate-

rial orgánico enrollado en un tapón de caucho.

9. - Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el material orgánico es poliéster.

5 10. - Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el material orgánico es nylon.

11. - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el escobillón está hecho de algodón.

10 12. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo revestido de metal se desgaseifica a continuación bajo vacío parcial mediante calentamiento a una temperatura incluida en la gama de aproximadamente 148,8 a 204, 4°C (300 a 400°F).

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo tiene la forma de un largo tubo cilíndrico hueco de una aleación de circonio.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el artículo es enjuagado en agua después de llevar a cabo cada una de las etapas a) y b) de dicha reivindicación.

20 15. - Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el artículo tiene la forma de un largo tubo cilíndrico hueco de circaloy.

25 16. - Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en sumergir el artículo en agua y aplicar energía ultrasónica al artículo sumergido.

17. - Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en poner el artículo en contacto con una solución acuosa que incluye aproximadamente de 2 a 10% en volumen de ácido fluobórico.

30

18 . - Procedimiento según la reivindicación 14, ca
racterizado porque la fase de supresión de la película débil
mente adherida consiste en poner en contacto el artículo con
una solución acuosa que incluye aproximadamente de 2 a 10%
en volumen de ácido hidrofluosilícico.

5

19. - Procedimiento según la reivindicación 14, ca
racterizado porque la fase de supresión de la película débil
mente adherida consiste en poner en contacto el artículo con
un escobillón.

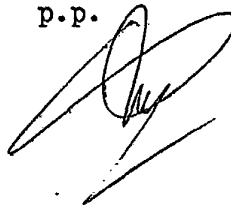
10

20. - Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR POR REACCION QUIMICA UNA PELICU-
LA SOBRE UN ARTICULO CONSTITUIDO POR CIRCONIO O ALEACION DE
CIRCONIO.

15

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

Madrid 4 de octubre de 1977
BERNARDO UNGRIA
p.p.



20

25

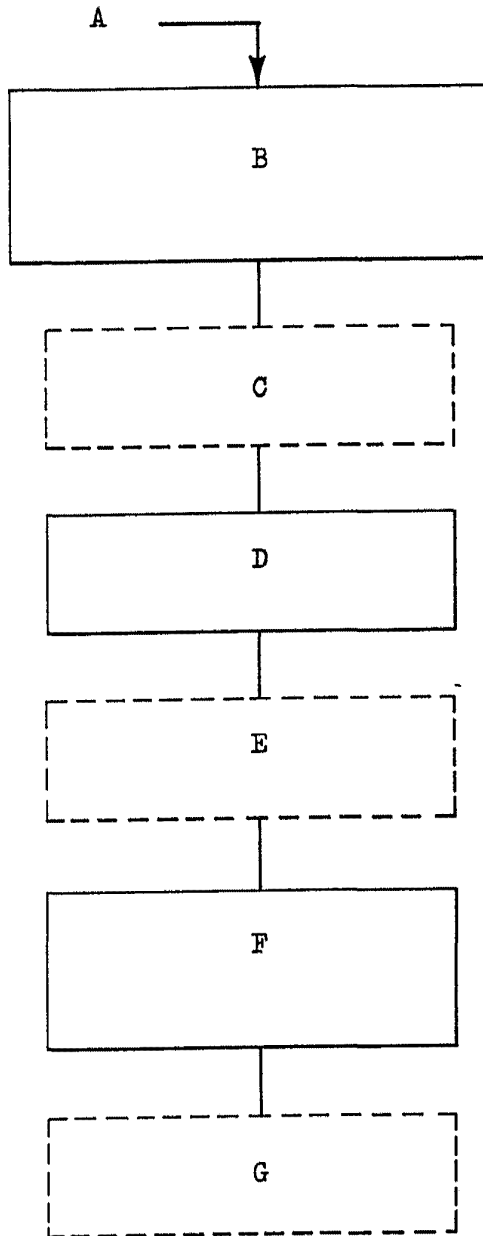
30



SPAIN

GENERAL ELECTRIC COMPANY

HOJA UNICA



ESCALA VARIABLE
Madrid 4 de octubre de 1977
BERNARDO UNGRIG
P.P.