

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en el pre-  
sente descripción y en el  
tenido de la Memoria adjunta.

8 NOV. 1978

(11) NÚMERO	402907	(16) A1
(12) FECHA DE PRESENTACION	4-10-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
729,861	4-10-76	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UNA CAPA METALI  
CA SOBRE UN ARTICULO CONSTITUIDO POR CIRCONIO, O UNA 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  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF.

El presente invento se refiere a un procedimiento para formar un depósito electrolítico constituido por una capa de metal sobre circonio o aleación de circonio, y más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento mejorado para formar un depósito electrolítico de una película metálica, tal como una película de cobre sobre la superficie interna de un largo tubo cilíndrico hueco de circonio o de aleación de circonio.

Actualmente se diseñan, construyen y explotan 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 generalmente contenido en un recipiente o camisa conductora del calor, resistente a la corrosión y no reactiva. Los elementos se ensamblan conjuntamente en forma de enrejado a distancias fijas los unos de los otros en el interior de un canal o región de circulación de refrigerante, formando un conjunto de combustible, y se combina un número suficiente de conjuntos de combustible para formar un conjunto de reacción de fisión nuclear en cadena o núcleo de reactor capaz de una reacción de fisión auto-entretida. A su vez, el núcleo está contenido en un recipiente de reactor a través del cual se hace pasar un refrigerante.

El encamisado tiene varias finalidades de las cuales las dos principales son: en primer lugar impedir el contacto y las reacciones químicas entre el combustible nuclear y el refrigerante o el moderador, si se utiliza un moderador, o con ambos si se utilizan al mismo tiempo refrigerante y moderador; y en segundo lugar impedir que los produc-

tos de fisión radioactivos, algunos de los cuales son gases, penetren desde el combustible en el refrigerante o el moderador, o en ambos, si se utilizan al mismo tiempo refrigerante y moderador. Los materiales de encamisado corrientes son el  
5        circonio y sus aleaciones, así como otros materiales de uso corriente. El fallo del encamisado, es decir una pérdida en su estanqueidad, puede contaminar el refrigerante o el moderador y los sistemas asociados, con productos radioactivos de larga vida hasta el punto de interferir con el funciona-  
10        miento de la planta.

Se han presentado problemas en el funcionamiento de elementos de combustible nuclear que utilizan algunos me-  
tales y aleaciones como material de encamisado, debido a las reacciones mecánicas o químicas de estos materiales de enca-  
15        misado en ciertas circunstancias. El circonio y sus aleaciones, en circunstancias normales, constituyen excelentes mate-  
riales de encamisado de combustible nuclear, ya que presen-  
tan reducidas secciones transversales de absorción de neutro-  
nes y, a temperaturas inferiores de aproximadamente 398°C  
20        (750°F) son resistentes, dúctiles, extremadamente estables y no reactivos en presencia del agua desmineralizada o del vapor que se emplean corrientemente como refrigerantes y mo-  
deradores en los reactores.

Sin embargo, la utilización de los elementos de  
25        combustible ha revelado un problema relacionado con el agrie-  
tamiento del encamisado debido a las interacciones combina-  
das entre el combustible nuclear, el encamisado y los produc-  
tos de fisión que se obtienen durante las reacciones de fi-  
sión nuclear. Se ha descubierto que este agrietamiento se de-  
30        be a fuerzas mecánicas localizadas que resultan de la dilata

ción diferencial del combustible en contacto con el encamisado (es decir que las fuerzas que actúan sobre el encamisado están situadas en las grietas formadas en el combustible nuclear). Los productos de fisión corrosivos son liberados por el combustible nuclear y están presentes en la intersección de las grietas del combustible con la superficie del encamisado. Los productos de fisión se crean en el combustible nuclear durante la reacción de fisión en cadena que ocurre durante el funcionamiento del reactor nuclear. La fuerza localizada es ampliada por la fricción elevada entre el combustible y el encamisado.

Un recipiente de encamisado compuesto descrito en la patente belga, número 835.480 presenta un rendimiento más elevado y una mejor resistencia a las 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 está cedida al mismo concesionario que el presente invento. El recipiente de encamisado compuesto está constituido por una capa externa que consiste en circonio o una aleación de circonio que lleva unida a la superficie interna de la capa exterior una capa protectora de un material elegido entre el grupo que consiste en cobre, níquel, hierro, o aleaciones de estos metales. Se describen varios métodos para revestir la superficie interna de la capa exterior de circonio o de aleación de circonio con la capa protectora, y uno de los métodos implica la realización de una operación de galvanoplastia. El cobre es el material particularmente preferido para ser utilizado como capa de protección.

En la patente de los Estados Unidos, número 4.017.368 se describe una nueva solución acuosa de activación electrolí

tica y un método para formar electrolíticamente una capa metálica sobre circonio y aleaciones de circonio. El método de galvanoplastia según el invento es particularmente adecuado para revestir la superficie interna de circonio o de aleación de circonio con una capa protectora de cobre, níquel, o hierro (de acuerdo con la patente belga número 835.480).

5 La primera fase del procedimiento consiste en activar el circonio o la aleación de circonio en una solución de activación acuosa estabilizada que incluye aproximadamente entre

10 10 y 20 gramos por litro de bifluoruro de amonio y de 0,75 a 2 gramos por litro de ácido sulfúrico aproximadamente. Esta solución se estabiliza mediante inmersión del circonio decapado en la solución durante diez minutos aproximadamente. La segunda fase del procedimiento consiste en formar un depósito

15 electro-lítico sobre el material a base de circonio, en un baño de galvanoplastia constituido por el material que ha de ser depositado sobre el material a base de circonio, en presencia de un electrodo. Una operación de galvanoplastia necesita la utilización de un electrodo cuya longitud sea aproximadamente la misma que la de la pieza que ha de ser recubierta. El encamisado de combustible nuclear es un tubo de aproximadamente 4,25 m (14 pies de longitud) y de aproximadamente 12,7 mm (0,50 pulgadas) de diámetro interno. Esto significa que se necesita para la operación de galvanoplastia un

20 electrodo de aproximadamente 4,25 m de longitud con un diámetro de aproximadamente 3,17 mm (0,125 pulgadas). Los materiales a base de circonio activados en una solución de bifluoruro de amonio-ácido sulfúrico tienen en su superficie una primera capa de color negro que adhiere fuertemente al

25 sustrato de circonio y que es conductora de la electricidad.

30

Se cree que esta capa permite iniciar el revestimiento electrolítico del material a base de circonio. Estos materiales a base de circonio activado presentan también una segunda capa sobre la primera capa, que es una capa de adherencia reducida cuyo color es similar al de la primera capa. Se cree que la presencia de esta segunda capa tiene un efecto perjudicial sobre la adherencia y es capaz de producir vejigas en el revestimiento.

Por tanto, es conveniente desarrollar un proceso electrolítico de recubrimiento de materiales a base de circonio que incluye una fase de eliminación de la capa débilmente adherida sobre el material a base de circonio, como resultado de la activación del material a base de circonio en la solución de bifluoruro de amonio-ácido sulfúrico.

Se ha descubierto ahora que un artículo constituido por circonio o aleación de circonio puede recubrirse electrolíticamente con una capa metálica de un metal elegido en el grupo que consiste en cobre, níquel o cromo para conseguir una mejor adherencia entre la capa metálica y el artículo, cuando el artículo está exento de cualquier película débilmente adherida formada durante una fase de activación. La primera fase de este procedimiento consiste en activar el artículo en una solución de activación acuosa estabilizada constituida por aproximadamente 10 a 20 gramos por litro de bifluoruro de amonio y aproximadamente 0,75 a 2 gramos por litro de ácido sulfúrico. La siguiente fase del procedimiento consiste en eliminar la película débilmente adherida que se ha formado sobre el artículo durante la fase de activación. La última fase del procedimiento consiste en poner en contacto el artículo con una solución de recubrimiento elec

trolítico que contiene en ella el metal que ha de ser depositado sobre el artículo en presencia de un electrodo que recibe corriente.

5 La eliminación de la película débilmente adherida que se ha formado sobre el artículo durante la fase de activación puede efectuarse mediante tratamiento químico, tratamiento ultrasónico o limpiando la superficie con algodón o un material orgánico. La eliminación química de la película se efectúa utilizando (a) una solución acuosa incluyendo 10 aproximadamente de 2 a 10% de ácido fluobórico, estando el resto constituido por agua, o (b) una solución acuosa incluyendo aproximadamente de 2 a 10% de ácido hidrofúosilícico, estando el resto constituido por agua. La eliminación ultrasónica de la película se efectúa sumergiendo el artículo en 15 agua y aplicándole energía ultrasónica.

Los expertos en la materia podrán entender las ventajas del invento leyendo la siguiente descripción del mismo y las reivindicaciones adjuntas.

20 El presente invento está constituido por un procedimiento de depósito electrolítico de una película metálica sobre un artículo constituido por circonio o aleación de circonio. De manera general, el procedimiento incluye una fase de activación del artículo, una fase de eliminación de cualquier película débilmente adherida formada en el artículo 25 durante la fase de activación, y una fase que consiste en poner en contacto el artículo con una solución de recubrimiento electrolítico que contiene el metal que ha de ser depositado sobre el artículo en presencia de un electrodo que recibe corriente. El procedimiento puede incluir igualmente 30 en variante, unas fases de enjuague del artículo en

agua, (preferentemente agua desionizada) después de la fase de activación, la fase de supresión de la película, y la fase de recubrimiento electrolítico. El enjuague impide que permanezca sobre la superficie del artículo una cierta cantidad de la solución con la cual estaba en contacto, de tal manera que esta solución no dé lugar a la formación de depósitos o de películas sobre el artículo. Cuando el artículo debe ponerse en contacto con otra solución, el enjuague impide igualmente la introducción de impurezas en esta otra solución.

Según se representa en la figura adjunta, se describirá ahora de manera detallada el procedimiento según el invento. En la primera fase, el artículo de circonio o de aleación de circonio se pone en contacto con una solución de activación acuosa estabilizada que incluye aproximadamente 10 a 20 gramos por litro de bifluoruro de amonio (preferentemente una cantidad inicial de aproximadamente 15 gramos por litro de bifluoruro de amonio) y aproximadamente 0,75 a 2,0 gramos por litro de ácido sulfúrico (preferentemente una cantidad inicial de aproximadamente 1,0 gramo por litro). La solución se estabiliza mediante inmersión de una pieza de circonio decapada por lo menos durante 10 minutos a la temperatura ambiente. Se ha comprobado que las soluciones cuya composición no está incluida en las gamas mencionadas más arriba para el componente de bifluoruro de amonio y el componente de ácido sulfúrico no producen recubrimientos de buena adherencia sobre 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 en este mo

5           mento se agita la solución de activación a no ser que ésta haya sido agitada antes de poner en contacto el artículo con la solución. El artículo queda preparado para su utilización inmediata en las siguientes etapas de este procedimiento, o puede ser almacenado durante varios días o más tiempo antes de ser empleado en las siguientes fases de este proceso.

10           Una fase en variante que consiste en enjuagar el artículo en agua puede ser realizada preferentemente utilizando agua desionizada, para liberar al artículo de cualquier residuo de solución de activación.

15           La fase siguiente consiste en eliminar cualquier película débilmente adherida (es decir "floja"): formada sobre el artículo durante la fase de activación. Esta fase se realiza, bien poniendo en contacto el artículo con una solución química de modo que la solución elimine la película del artículo, bien utilizando energía ultrasónica para suprimir la película, o bien limpiando la superficie del artículo con un estropajo de algodón o con un estropajo orgánico por ejemplo de nylon o poliéster. El estropajo orgánico puede ser envuelto alrededor de un tapón de caucho e introducido a la fuerza a través del artículo cuando este último es 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 oscura conductora de la electricidad, adherente, constituida por óxido de circonio, que puede ser recubierta de una capa metálica utilizando cualquier solución de galvanoplastia conocida.

20

25

30           Una solución química con la cual el artículo puede ponerse en contacto para eliminar la película débilmente adherida está constituida por ácido fluobórico a razón de 2

a 10% aproximadamente del volumen de agua. Las soluciones que contienen menos de 2% aproximadamente del volumen de agua no aseguran la eliminación de la película débilmente adherida, y las soluciones que incluyen más de 10% en volumen empiezan a tachar la película más adherente que está situada debajo de la película débilmente adherida. La solución se utiliza aproximadamente a  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$  y el artículo se pone en contacto con esta solución durante un minuto aproximadamente.

Otra solución química con la cual puede ponerse en contacto el artículo para suprimir la película débilmente adherida está constituida por ácido hidrofúosilícico a razón de 2 a 10% aproximadamente del volumen de agua. Las soluciones inferiores a 2% en volumen no eliminan la película débilmente adherida, y las soluciones que incluyen más del 10% en volumen empiezan a atacar la película más adherente más situada debajo de la película débilmente adherida. La solución se utiliza a  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, y el artículo se deja en contacto con esta solución durante un minuto aproximadamente.

La eliminación de la película poco adherida en el artículo puede también realizarse utilizando un enjuague ultrasónico en el agua, es decir sumergiendo el artículo en agua y aplicando energía ultrasónica en la gama de 20.000 a 300.0000 ciclos por segundo aproximadamente. Se continúa esta operación durante un tiempo de aproximadamente uno a dos minutos, o más, o hasta que la observación visual indica que no queda ya película que retirar. Por debajo de 20.000 ciclos por segundo aproximadamente, la velocidad de eliminación es demasiado reducida, y el equipo necesario para funcionar por encima de 300.000 ciclos por segundo es más costoso.

La limpieza de la película poco adherida en el artículo se hace frotando uniformemente la superficie con al

godón o papel, u otro material absorbente, o cepillando la superficie con un cepillo que contiene cerdas naturales de jabalí o cerdas de nylon. En un método se frotan sobre la superficie del artículo estropajos de algodón o estropajos orgánicos  
5 tales como estropajos de poliéster o de nylon. Cuando el artículo tiene la forma de un tubo, el estropajo se arrastra a través del tubo utilizando presión de aire.

A continuación, después de suprimir la película ligeramente adherida, puede realizarse una fase opcional que consiste en enjuagar el artículo en agua, utilizando preferentemente  
10 agua desionizada, para liberar el artículo de cualquier residuo de material utilizado para suprimir la película poco adherida. Esta fase es conveniente cuando se ha utilizado una solución química.

El artículo se pone en contacto con cualquiera de las soluciones electrolíticas de galvanoplastia conocidas que contiene el metal que ha de ser depositado en el artículo al entrar en contacto con éste en presencia de un electrodo que  
15 recibe corriente. Típicamente, se sumerge el artículo en la solución de recubrimiento electrolítico en un punto adyacente al electrodo con un intervalo entre el artículo y el electrodo de aproximadamente 5,08 mm (0,2 pulgada) o más para obtener la formación de una capa uniforme de metal sobre el artículo.  
20

Los metales preferidos que pueden depositarse en el artículo de circonio o de aleación de circonio, incluyen el cobre, el níquel y el cromo, y un metal particularmente preferido para depositarse en el artículo es el cobre.  
25

Para depositar cobre electrolíticamente, se ha utilizado un baño acuoso que tiene la siguiente composición: 150  
30

a 250 gramos/litro de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 45 a 110 gramos/litro de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ), y 0,002 a 0,005 gramos/litro de tiurea ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ), estando el resto constituido por agua. La temperatura del baño se mantiene entre 32 y 42°C durante la operación de revestimiento, y se aplica una densidad de corriente de 16 a 22 amperios/décímetro<sup>2</sup> ( $\text{dm}^2$ ). Cuando el artículo tiene la forma de un tubo cilíndrico hueco largo, se hace pasar el baño a través del tubo a razón de 800-1.200 ml/minuto, y se utiliza como ánodo una barra cilíndrica de cobre de alta conductibilidad exento de oxígeno de 3,175 mm a 5,08 mm de diámetro (0,125 a 0,200 pulgada). Este procedimiento permite obtener un recubrimiento de adherencia de alta calidad sin porosidad. Con el objeto de asegurar que el artículo recubierto puede utilizarse a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se desgasifica el circonio revestido a una temperatura de aproximadamente 149-204°C (300-400°F) durante un tiempo de aproximadamente tres horas. Durante esta operación de desgasificación se eleva la temperatura desde el valor a la temperatura ambiente hasta la temperatura final a una velocidad de aproximadamente 27,7°C-69,44°C por hora (50°F-125°F por hora).

Durante la formación de la capa de cobre sobre el artículo, se desprende una cantidad considerable de gas hidrógeno. La solución de recubrimiento de cobre electrolítico se hace circular lentamente sobre el artículo, y esto hace que el hidrógeno tienda a adherirse a la pared del tubo. Es necesario eliminar este gas hidrógeno de tal manera que no cree una contrapresión durante el recubrimiento con metal (es decir que no cree en la superficie del artículo que se está recubriendo una presión capaz de detener el proceso de recubri

miento). El proceso de recubrimiento se ve facilitado además cuando la superficie del artículo que ha de ser recubierto es tá dispuesta verticalmente de modo que el hidrógeno que se desprende se aleje verticalmente de la superficie que se está recubriendo.

5

Para formar electrolíticamente una capa de níquel sobre circonio, se utiliza un baño de la siguiente composición: 320 a 340 gramos/litro de sulfato de níquel ( $\text{Ni SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), 40 a 50 gramos/litro de cloruro de níquel ( $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), 36 a 40 gramos/litro de ácido bórico ( $\text{H}_3 \text{BO}_3$ ), estando el resto constituido por agua. Se mantiene el pH entre 1,5 y 4,5 añadiendo más ácido. La temperatura del baño se mantiene entre 45 y 65°C durante la formación del revestimiento y se utiliza una densidad de corriente de 2,5 a 10 amperios/dm<sup>2</sup>. Cuando el artículo se presenta bajo la forma de un tubo cilíndrico hueco largo, se hace pasar el baño a través del tubo a razón de 800-1.200 ml/minuto, y se utiliza como ánodo una barra laminada cilíndrica de carbono-níquel de diámetro incluido entre 3,175 y 5,08 mm (0,125 y 0,200 pulgada). Este procedimiento permite obtener una capa de recubrimiento de adherencia excelente sin porosidad. Para asegurar que el artículo recubierto puede ser utilizado a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se emplea el mismo procedimiento de desgasificación descrito más arriba con relación al artículo recubierto de cobre.

10

15

20

25

Para formar electrolíticamente una capa de cromo sobre circonio, se utiliza un baño de la siguiente composición: 200 a 300 gramos/litro de óxido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) y 2 a 3 gramos/litro de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), estando el resto constituido por agua. La temperatura del baño se mantiene en

30

tre 30 y 50°C durante la formación de la capa de recubrimien-  
to, y se aplica una densidad de corriente de 10 a 20 amperios/  
dm<sup>2</sup>. Cuando el artículo tiene la forma de un tubo cilíndrico  
huevo largo, el baño se hace pasar a través del tubo a razón  
5 de 800-1.200 ml/minuto, y se constituye el ánodo por una ba-  
rra cilíndrica de hierro revestido de plomo de diámetro inclui-  
do entre 3,175 y 5,08 mm (0,125 y 0,200 pulgada). Este proce-  
dimiento permite obtener una capa de recubrimiento de excelen-  
te adherencia sin porosidad. Para asegurar que el artículo re-  
vestido puede ser utilizado a temperaturas elevadas sin ningun-  
10 na pérdida sustancial de adherencia, se emplea el mismo proce-  
dimiento de desgasificación que se ha descrito más arriba con  
relación al artículo recubierto de cobre.

Los artículos tratados por el procedimiento según  
15 el invento pueden ser materiales a base de circonio tomados  
directamente de las operaciones de mecanización o pueden ser  
artículos sometidos a una limpieza mecánica previa (por ejem-  
plo limpieza por medio de chorro de arena) o artículos limpia-  
dos químicamente (por ejemplo limpiados mediante ataque por  
20 ácido y/o agentes alcalinos).

Utilizando el método y la solución de activación  
acuosa descritos más arriba, es posible obtener una capa con-  
tinua del metal que ha de ser depositado sobre el artículo a  
base de circonio o de aleación de circonio, con un espesor mí-  
25 nimo de aproximadamente 1,5 micrones, o más. Para obtener los  
mejores resultados es preferible formar sobre el artículo una  
capa de 3 a 15 micrones aproximadamente, y es posible conse-  
guir revestimientos incluso más gruesos, con el procedimiento  
según el invento. Los artículos recubiertos por medio del pro-  
30 cedimiento descrito más arriba protegen el circonio contra la

mayoría de los agentes usuales que se encuentran a altas temperaturas, incluyendo oxígeno, aire, agua, vapor y productos de fisión producidos en los elementos de combustible nuclear durante la fisión nuclear.

5                   Después del recubrimiento es posible someter los revestimientos metálicos situados en el artículo a varios tratamientos incluyendo tratamientos de recocido por difusión o formación de una capa de un segundo metal.

10                   El procedimiento según el invento permite obtener artículos recubiertos que presentan una mejor adherencia entre la capa de metal depositada y el artículo. Los artículos revestidos de acuerdo con el presente invento satisfacen la prueba de adherencia (American Society of Testing Materials Standard B571-72) que exige que la muestra sometida a prueba sea doblada a  $180^{\circ}$  en ciclos repetidos hasta que la muestra se rompa. Después de la rotura del artículo, no se detecta ninguna separación de la capa de metal depositada en los artículos recubiertos de acuerdo con los procedimientos del invento.

15                   Después de la rotura del artículo, no se detecta ninguna separación de la capa de metal depositada en los artículos recubiertos de acuerdo con los procedimientos del invento.

20                   Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran los resultados obtenidos cuando se lleva a la práctica el presente invento para conseguir revestimientos sobre artículos de circonio.

#### EJEMPLO I

25                   Un tubo de encamisado hueco de Zircaloy-2 de 4 metros de longitud, 10,7 mm de diámetro interior y 12,4 mm de diámetro externo ha sido recubierto de acuerdo con el siguiente procedimiento. El tubo había sido previamente sometido a un ataque químico en una solución ácida constituida por 50% en peso de ácido fluorhídrico y 50% en peso de ácido nítrico, había sido puesto en contacto con una solución acuosa al 50%

30

en peso de hidróxido de sodio y a continuación había sido 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  $7,6^{+1,3}$  mm de cada extremidad del tubo, se revistió con una laca a base de vinilo. A continuación, se bombeó una solución de activación acuosa estabilizada a través del tubo a razón 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, estando el resto constituido por agua desionizada. La solución se estabilizó mediante inmersión de circonio decapado en la solución durante aproximadamente 10 minutos. Este bombeo se continuó durante un minuto. La temperatura de la solución ha sido de  $21^{+2}$  °C durante todo el tiempo en el cual se bombeó la solución a través del tubo. El tubo se enjuagó mediante circulación de agua desionizada a la temperatura ambiente durante un minuto a razón de  $1.000^{+200}$  ml/minuto.

La película débilmente adherida (floja) en la superficie interna del tubo se eliminó sumergiendo el tubo en un baño de agua y aplicando energía sónica a una frecuencia de aproximadamente  $40.000^{+5.000}$  ciclos por segundo al tubo durante un minuto mientras se hacía circular agua desionizada a través del tubo. El agua saliendo del tubo era oscura y conforme iba transcurriendo el tiempo su color se hacía más claro y después de un minuto el agua salía sustancialmente limpia.

Se desconectó la energía ultrasónica y el tubo se enjuagó a continuación haciendo circular agua desionizada (a la temperatura ambiente) a través del tubo durante un minuto a

razón de aproximadamente  $1.000 \pm 200$  ml/minuto.

5 A continuación, se introdujo en el tubo un ánodo de cobre cilíndrico sólido de 3,175 ml (0,125 pulgada), y se formó una capa de cobre sobre el tubo bombeando a través de éste una solución de cobre electrolítico con un caudal de  $1.000 \pm 200$  ml/minuto durante veinticinco minutos con una densidad de corriente de 20 amperios/dm<sup>2</sup>. La solución estaba constituida por 200 gramos/litro de sulfato de cobre, 100 gramos/litro de ácido sulfúrico y 0,005 gramos/litro de tiurea, 10 estando el resto constituido por agua. La temperatura de la solución de recubrimiento se mantuvo entre 34 y 36°C mientras se bombeaba a través del tubo. A continuación, se purgó el tubo con gas inerte (nitrógeno) durante un minuto con un caudal de 84 litros/minuto (3 pies<sup>3</sup>/minuto). A continuación, 15 se enjuagó el tubo haciendo circular agua desionizada a la temperatura ambiente a través del tubo durante cinco minutos con un caudal de  $1.000 \pm 200$  ml/minuto.

Se secó el tubo con aire y se eliminó la laca de cada extremidad con 1.1.1 tricloretoano.

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

#### EJEMPLO 2

25 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió en otro tubo de Zircaloy-2 de dimensiones idénticas. Se utilizó el mismo procedimiento salvo un cambio en la fase de supresión de la película débilmente adherida en el tubo después de la fase de activación.

30 En este ejemplo, 6 estropajos de algodón se intro

dujeron a la fuerza neumáticamente a través del tubo a la velocidad de aproximadamente 100 m/segundo. Se observó que los cinco primeros estropajos estaban decolorados, y que cada estropajo siguiente presentaba una menor decoloración quedando el sexto estropajo sustancialmente exento de cualquier decoloración.

El examen del tubo después de la fase de recubrimiento electrolítico ha demostrado que se había formado una capa de cobre de 10 micrones de espesor, de manera sustancialmente uniforme sobre la superficie interna del tubo de Zircaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

#### EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 utilizando en lugar de los estropajos de algodón 6 estropajos orgánicos preparados envolviendo tapones de caucho cilíndricos con una sola capa de poliéster para obtener un diámetro de tapón de aproximadamente 10 mm.

Se observó que los primeros 5 estropajos presentaban una decoloración y que cada una de los siguientes estropajos presentaban menos decoloración, estando el sexto estropajo sustancialmente exento de cualquier decoloración.

El examen del tubo después de la fase de recubrimiento electrolítico 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 Zircaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

#### EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 en otro tubo de Zircaloy-2 de dimensiones idénticas. El procedimiento ha sido idéntico salvo un cambio en las fases de elimi-

nación de la película débilmente adherida en el tubo después de la fase de activación.

5 En este ejemplo, una solución acuosa constituida aproximadamente por 10% en volumen de ácido fluobórico se bombeó en el tubo a razón de 1.000<sup>+</sup>200 ml/minuto. Se prosiguió esta operación durante un minuto y se consiguió eliminar de manera extremadamente eficaz la película débilmente adherida en el tubo.

10 El examen del tubo después de la fase de recubrimiento electrolítico 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 Zircaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

#### EJEMPLO 5

15 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió en otro tubo de Zircaloy-2 de dimensiones idénticas. El procedimiento es idéntico salvo un cambio en la fase de eliminación de la película débilmente adherida en el tubo después de la fase de activación.

20 En este ejemplo, se bombeó a través del tubo una solución acuosa constituida aproximadamente por 10% en volumen de ácido hidroflosilícico, a razón de 1.000<sup>+</sup>200 ml/minuto. Se prosiguió esta operación durante aproximadamente un minuto y se consiguió eliminar de manera extremadamente eficaz  
25 la película débilmente adherida en el tubo.

30 El examen del tubo después de la fase de recubrimiento electrolítico 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 Zircaloy, salvo en las extremidades cubiertas con la laca.

1 A continuación se indica la explicación sucinta de las referencias en letra que se muestran en el dibujo anexo a esta memoria y que reflejan la secuencia de operaciones del procedimiento de esta invención:

- 5 A = Artículo de circonio o aleación de circonio;  
B = Contacto con solución de activación constituida por fluoruro de amonio y ácido sulfúrico;  
C = Enjuague en agua (etapa opcional);  
10 D = Eliminación de la película débilmente adherida;  
E = Enjuague en agua (etapa opcional);  
F = Contacto con solución de recubrimiento electrolítico en presencia de un electrodo receptor de corriente; y  
15 G = Enjuague en agua (etapa opcional).
- 
- 20
- 
- 25
- 
- 30

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

REIVINDICACIONES

5 1. - Procedimiento para depositar electrolíticamente una capa metálica sobre un artículo constituido por circonio, o una aleación de circonio, que incluye las fases que consisten en:

(a) activar el artículo en una solución acuosa de activación que incluye aproximadamente de 10 a 20 gramos por litro de bifluoruro de amonio y aproximadamente de 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,

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

(c) poner en contacto el artículo con una solución de recubrimiento electrolítico que contiene el metal que ha de ser depositado en el artículo en presencia de un electrodo al cual se aplica corriente.

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

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

25 4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en sumergir el artículo en agua y en aplicar energía ultrasónica al artículo sumergido.

30 5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-3,

caracterizado porque las fases de eliminación de la película débilmente adherida consisten en poner en contacto el artículo con una solución acuosa que incluye aproximadamente de 2 a 10% en volumen de ácido fluobórico o hidroflluosílico.

5                   6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la fase de supresión de la película débilmente adherida consiste en poner en contacto el artículo con un estropajo.

10                   7. - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el estropajo está constituido por un material orgánico enrollado en un tapón de caucho.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el material orgánico es poliéster o nylon.

15                   9. - Procedimiento según las reivindicaciones 6-8, caracterizado porque el estropajo está hecho de algodón.

10. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque el artículo recubierto se desgasifica a continuación calentándolo a una temperatura incluida en la gama de aproximadamente 148 a 204°C (300 a 400°F).

20                   11. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque el artículo tiene la forma de un largo tubo cilíndrico hueco de Zircaloy.

25                   12. - Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UNA CAPA METALICA SOBRE UN ARTICULO CONSTITUIDO POR CIRCONIO, O UNA ALEACION DE CIRCONIO.

30



Ep

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

5

Madrid, 4 de Octubre de 1.977  
BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

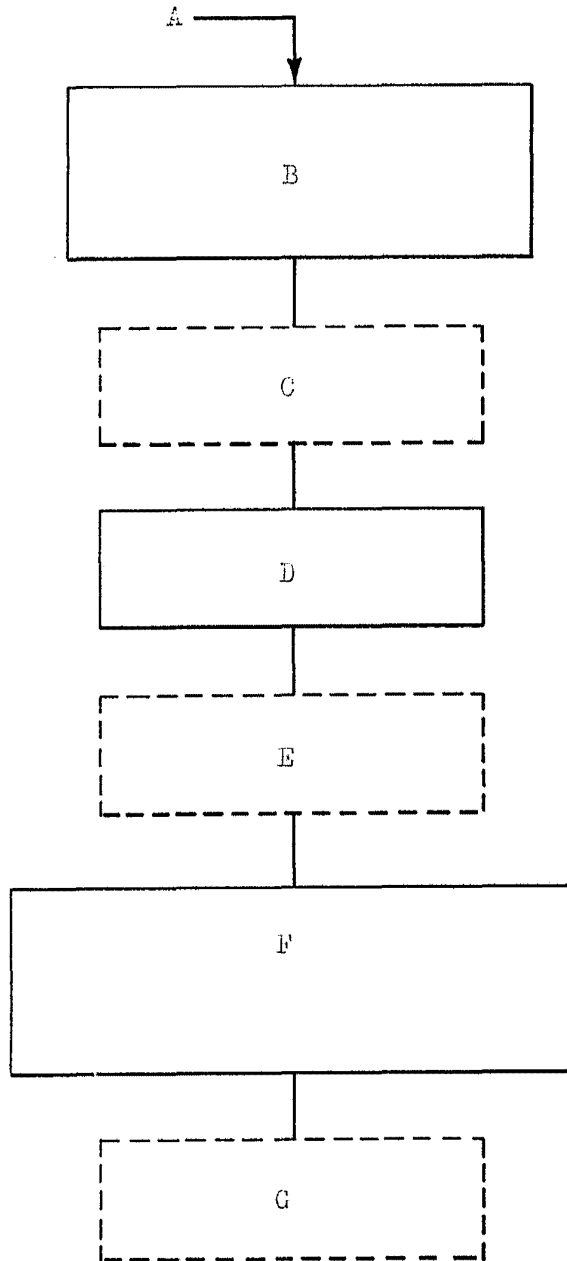
15

20

25

30





ESCALA VARIABLE  
Madrid, 4 de Octubre de 1.977  
BERNARDO UNGRÍA  
P.P.