



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) NUMERO 472.008	(10) A 1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 24-7-78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (21) NUMERO 820.797	(32) FECHA 1-8-77	(33) PAIS ESTADOS UNIDOS
---	----------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G21C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
ELEMENTO DE COMBUSTIBLE NUCLEAR.

(71) SOLICITANTE (ES)
GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

(72) INVENTOR (ES)
WILLART THOMAS GRUBB y Lawrence Hilo King ambos de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 La presente invención se refiere, de manera general,
a elementos de combustible nuclear destinados a ser utilizados
en el núcleo de reactores de fisión nuclear. Más particularmen
te, la presente invención se refiere a una vaina compuesta con
5 teniendo circonio para combustible nuclear, que tiene en su
superficie interna un revestimiento de cobre, en la proximidad
del combustible, y una capa de separación intermedia de óxido
de circonio.

 Actualmente se diseñan, construyen y explotan reacto
10 res nucleares en los cuales el combustible nuclear está conte
nido en elementos de combustible que pueden presentar varias
formas geométricas, tales como placas, tubos o barras. El mate
rial combustible está, generalmente, contenido en un recipien
te o vaina conductora del calor no reactiva, resistente a la
15 corrosión y con un reducido coeficiente de absorción de neutro
nes. Los elementos se ensamblan conjuntamente en un retículo,
a distancias fijas los unos de los otros en el interior de un
canal o región de circulación de refrigerante que forma un con
junto de combustible, y se combinan conjuntos de combustible
20 en cantidad suficiente para formar el conjunto de reacción en
cadena de fisión nuclear o núcleo de reactor capaz de una reac
ción de fisión automantenida. A su vez, el núcleo está conteni
do en el interior de un recipiente de reacción a través del
cual pasa un refrigerante.

25 La vaina tiene varias finalidades y dos finalidades
principales son las siguientes. En primer lugar, impedir el
contacto y las reacciones químicas entre el combustible nuclear
y el refrigerante o el moderador si se emplea un moderador, o
con ambos, si se emplean al mismo tiempo refrigerante y mode
30 rador, y en segundo lugar, impedir que los productos de fisión

1 radioactivos, algunos de los cuales se presentan bajo la forma
de gases, sean liberados a partir del combustible en el refri-
gerante o en el moderador, o en ambos, si se utilizan al mismo
tiempo refrigerante y moderador. Los materiales utilizados
5 corrientemente para la fabricación de la vaina son el acero y
sus aleaciones, el circonio y sus aleaciones, el niobio (colum-
bio) y sus aleaciones, etc. El fallo de la vaina, es decir la
pérdida de su estanqueidad, puede dar lugar a una contaminación
del refrigerant o del moderador y de los sistemas asociados,
10 con productos de fisión radioactivos en un grado que interfiere
re con la explotación de la instalación.

Se han presentado problemas para la fabricación y
la explotación de elementos de combustible nuclear que utili-
zan ciertos metales y ciertas aleaciones como material de vai-
na en razón de las reacciones mecánicas o químicas de estos
15 materiales de la vaina en ciertas circunstancias. En circuns-
tancias normales, el circonio y sus aleaciones son excelentes
materiales para vaina de combustible nuclear, ya que tienen
reducidas secciones transversales de absorción de neutrones,
son resistentes, dúctiles, extremadamente estables y, a tempe-
20 raturas inferiores a aproximadamente 398°C (750°F) no son reac-
tivos en presencia de agua desmineralizada y/o vapor que se
utilizan corrientemente como refrigerantes y moderadores en
los reactores.

25 Sin embargo, la utilización de los elementos de com-
bustible ha revelado un problema que está relacionado con de-
fectos que se presentan en la vaina en razón de interacciones
mecánicas entre el combustible nuclear y la vaina en presencia
de ciertos productos de fisión producidos por reacciones de
30 fisión nuclear. Se ha descubierto que este funcionamiento in-

1 deseable es debido a la localización de fuerzas mecánicas
(debidas a la dilatación diferencial entre combustible y vaina) en grietas y en superficies de contacto pastilla-pastilla en el combustible nuclear. El combustible nuclear libera productos de fisión corrosivos y estos productos están presentes en la superficie de separación pastilla-pastilla y 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 en el curso del funcionamiento del reactor nuclear. La fuerza localizada es exagerada por la fricción elevada entre el combustible y la vaina. La vaina de aleación de circonio de un elemento de combustible nuclear está sometida a la acción de los productos de fisión durante la irradiación en un reactor nuclear. Las composiciones refractarias sinterizadas y cerámicas, tales como dióxido de uranio y otras composiciones empleadas como combustible nuclear, liberan ciertas cantidades de productos de fisión durante la irradiación. Ciertos de estos productos de fisión son capaces de reaccionar con la vaina de circonio o de aleación de circonio que contiene el combustible nuclear.

Otro procedimiento de diseño del reactor consiste en revestir el material de combustible nuclear con una cerámica para impedir que la humedad entre en contacto con el material de combustible nuclear, tal y como se describe en la patente de los Estados Unidos n° 3.108.936. En la patente de los Estados Unidos n° 3.085.059 se presenta un elemento de combustible que incluye un tubo metálico que contiene una o varias pastillas de material cerámico fisionable y una capa de material vídrioso unida a las pastillas de cerámica, de tal manera que la capa esté entre el tubo y el combustible nuclear para asegu

1 rar una conducción térmica uniformemente buena entre las pas
tillas y el tubo. En la patente de los Estados Unidos número
2.873.238 se presentan elementos cilíndricos encamisados hechos
de uranio y contenidos en un tubo metálico, estando las camisas
5 o recubrimientos protectores de los elementos cilíndricos cons
tituidos por una capa de cinc-aluminio. En la patente de los
Estados Unidos n° 2.849.387 se describe unas secciones de cuer
po encamisadas del combustible nuclear que han sido inmersas
en un baño fundido de un material aglomerante que asegura una
10 unión eficazmente termoconductiva entre las secciones del cuer
po de uranio y el recipiente (o vaina). Se describe el revesti
miento como siendo una aleación metálica que tiene buenas pro
piedades de conducción del calor y a título de ejemplo, se in
dican aleaciones de aluminio-silicio y cinc-aluminic. La publi
15 cación de patente japonesa n° SHO 47-14200 indica que el reve
stimiento de uno de los dos grupos de pastillas se efectúa con
una capa de carburo de silicio, mientras que el otro grupo se
reviste con una capa de pirocarbono o carburo metálico.

El revestimiento de un material combustible nuclear
20 da lugar a problemas de fiabilidad, ya que resulta dificultoso
conseguir un revestimiento uniforme exento de defectos. Además,
la deterioración del revestimiento puede producir dificultades
relacionadas con la vida útil del material de combustible nu
clear.

25 La adición de un metal, tal como el niobio, al combus
tible ha sido propuesta como método para impedir que se produz
can defectos en la vaina de combustible nuclear.

El aditivo puede presentarse bajo la forma de un pol
vo, siempre y cuando la operación de tratamiento ulterior del
30 combustible no oxide el metal, o puede ser incorporado en el

1 elemento combustible en forma de alambres, hojas u otras formas en, alrededor o entre las pastillas de combustible.

El documento GEAP-4555, de Febrero de 1964, describe una vaina compuesta de aleación de circonio con un recubrimiento interno de acero inoxidable unido metalúrgicamente a la aleación de circonio, y se fabrica la vaina compuesta utilizando la extrusión de un lingote hueco de aleación de circonio que tiene un recubrimiento interno de acero inoxidable. Esta vaina presenta el inconveniente de que la capa de acero inoxidable implica un incremento de absorción de neutrones de aproximadamente 10 a 15 veces la de una capa de aleación de circonio del mismo espesor.

La patente de los Estados Unidos n° 3.502.549 describe un método para proteger el circonio y sus aleaciones mediante depósito electrolítico de cromo, para constituir un material compuesto útil para reactores nucleares. Un método de depósito electrolítico de cobre sobre superficies de Zircaloy-2 y de tratamiento térmico ulterior con el fin de obtener la difusión superficial del material depositado electrolíticamente se presenta en Energía Nucleare, Volumen 11, número 9 (Septiembre 1964) páginas 505-508. En Estabilidad y Compatibilidad de Barreras de Hidrógeno Aplicadas a Aleaciones de Circonio, por F. Brossa y Socios (Comunidad Europea de Energía Atómica, Centro Conjunto de Investigación Nuclear, EUR 4098e 1969), se describen métodos de depósitos de diferentes revestimientos, así como su eficacia como barreras de difusión de hidrógeno, conjuntamente con un revestimiento de Al-Si como barrera más prometedora contra la difusión del hidrógeno. Unos métodos de electrodepósito de níquel sobre circonio y aleaciones de circonio-estaño y de tratamiento térmico de estas aleaciones para pro-

1 ducir uniones de difusión de aleación se describen en Electro-
depósito sobre Circonio y Circonio-Estaño, por W.C.Schickner
y Socios (BMI-757, Servicio de Información Técnica, 1952).

5 La patente de los Estados Unidos n° 3.625.821 presenta un ele-
mento combustible para reactor nuclear que tiene un tubo de
envainado de combustible cuya superficie interna está revesti-
da con un metal de retención de reducida sección de captura de
neutrones, tal como el níquel y que tiene unas partículas fi-
namente dispersas de un veneno combustible dispuestas en él.

10 En Informe de Progreso del Programa de Desarrollo de Reactores
de Agosto de 1973 (ANL-RDP-19) se describe un dispositivo de
getter químico constituido por una capa sacrificial de cromo
formada sobre la superficie interna de una vaina de acero ino-
xidable.

15 Otro procedimiento consiste en introducir una barre-
ra entre el material combustible nuclear y la vaina, como se
indica en la patente de los Estados Unidos n° 3.230.150 (hoja
de cobre) en la publicación de patente alemana DAS 1.238.115
(capa de titanio), en la patente de los Estados Unidos número
20 3.212.988 (hoja de circonio, aluminio o berilio), en la paten-
te de los Estados Unidos n° 3.018.238 (barrera de carbono
cristalino entre el UO_2 y la vaina de circonio) y en la paten-
te de los Estados Unidos n° 3.088.893 (hoja de acero inoxida-
ble). Aunque el concepto de barrera parece prometedor, una de
25 las referencias anteriores incluye materiales incompatibles,
bien con el combustible nuclear (por ejemplo el carbono puede
combinarse con el oxígeno procedente del combustible nuclear)
o con la vaina (por ejemplo, el cobre y otros metales pueden
reaccionar con la vaina, alterando las propiedades de la vai-
30 na) o con la reacción de fisión nuclear (por ejemplo actuando

1 como agentes de absorción de neutrones). Ninguna de las referencias enumeradas describe soluciones al problema recientemente descubierto de las interacciones químico-mecánicas localizadas entre el combustible nuclear y la vaina.

5 Otros procedimientos relacionados con el concepto de barrera se describen en la patente de los Estados Unidos n° 3.969.186 (metal refractario, tal como molibdeno, tungsteno, renio, niobio y aleaciones de los mismos, en forma de un tubo o de una hoja de capa única o de capas múltiples o en
10 forma de revestimiento sobre la superficie interna de la vaina), y en la patente de los Estados Unidos n° 3.925.151 (revestimiento de circonio, niobio o aleaciones de estos entre el combustible nuclear y la vaina con un revestimiento de material dotado de un elevado coeficiente de lubricidad entre el
15 revestimiento y la vaina).

Una contribución suplementaria a la solución de la protección del recipiente envainado de circonio o de aleación de circonio se describe en la patente a nombre de Gordon y Socios, n° 4.029.545 cedida al mismo concesionario de la presente invención. En esta solicitud de patente, se forma electro
20 líticamente una capa, por ejemplo de cromo, sobre un sustrato de circonio, o de aleación de circonio, después de lo cual se forma un revestimiento electrolítico de cobre sobre la capa de cromo. Sin embargo, se ha comprobado que, desde el punto de
25 vista económico, no es interesante formar un revestimiento electrolítico sobre la vaina de circonio o de aleación de circonio, que se llamará a continuación "vainas de circonio", ya que el cromo hace que la operación general sea menos interesante que lo que se había previsto originalmente. Otro procedimiento está descrito por Gordon y Socios en la patente núme
30

1 ro 4.022.662, en la cual se presenta un elemento de combusti
ble nuclear que tiene un revestimiento metálico, por ejemplo
de cobre, entre la vaina y el combustible nuclear y la barrera
de difusión, por ejemplo un revestimiento de cromo entre el
5 revestimiento y la vaina. En este caso también, el elemento
combustible nuclear de Gordon y Socios no es económico porque
se necesita un revestimiento electrolítico y debe fabricarse
un revestimiento de cobre. Por tanto, los esfuerzos de investi
gaciones han sido dirigidos continuamente hacia la obtención
10 de una solución económica del problema que consiste en impedir
perforaciones o fallos en el sustrato de la vaina, a consecuen
cia de la fragilidad del metal o del agrietamiento por tenso
corrosión que implica una interacción entre pastillas y vaina.

La presente invención está basada en el descubrimien
15 to de que una reducción sustancial de la fragilidad del metal
o del agrietamiento por tensocorrosión producida por la interac
ción entre pastilla y vaina puede conseguirse utilizando una
capa de cobre o un revestimiento de cobre en la proximidad
del combustible nuclear y una capa de barrera intermedia de
20 óxido de circonio entre la capa de cobre y el sustrato de
vainas de circonio. De manera ventajosa, la barrera intermedia
de óxido de circonio ha demostrado ser una excelente barrera
de difusión de cobre. Además, aunque el cobre no puede electro
depositarse directamente sobre óxido de circonio no conductor
25 se ha comprobado que la modificación de la superficie de la
vainas de circonio antes de la oxidación permite depositar el
cobre por revestimiento no electrolítico.

Por consiguiente, un aspecto de la invención está
dirigido hacia un elemento de combustible nuclear que incluye:

30 (A) un núcleo central de material combustible nuclear,

1 (B) una vaina compuesta de forma alargada que contie
ne el material combustible nuclear, constituida por un sustra
to de circonio o de aleación de circonio que tiene en su su
perficie interna, en la proximidad del material combustible
5 nuclear, una capa de metal elegido entre el grupo que consiste
en cobre, níquel, hierro y aleaciones de estos, y una barrera
intermedia de óxido de circonio entre el sustrato de circonio
o de aleación de circonio y la capa metálica.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método
10 de realización de un recipiente compuesto de circonio o alea
ción de circonio para mantener el combustible nuclear con el
fin de obtener un elemento de combustible nuclear, incluyendo
este método las operaciones que consisten en:

(1) grabar o hacer rugosa la superficie del recipien
15 te de circonio o de aleación de circonio,

(2) oxidar la superficie del recipiente de combusti
ble nuclear resultante de la operación (1) para obtener un re
cipiente de circonio o de aleación de circonio dotado de un
revestimiento de óxido de circonio,

(3) activar la superficie revestida de óxido de cir
20 conio del recipiente de combustible nuclear según la operación
(2) para que sea posible revestir con un metal esta superfi
cie mediante depósito no electrolítico, y

(4) revestir, a su vez, la capa de óxido de circo
25 nio formada en la superficie interna del recipiente de combus
tible nuclear con un metal.

La figura 1 representa una vista en sección parcial
mente abierta de un conjunto de combustible nuclear que contie
ne elementos de combustible nuclear contruidos de acuerdo
30 con las enseñanzas de la presente invención.

1 La figura 2 representa una vista en sección transversal ampliada del elemento de combustible nuclear, que ilustra las enseñanzas de la presente invención.

5 Haciendo ahora referencia más particular a la figura 1, se representa en ésta una vista en sección parcialmente abierta de un conjunto de combustible nuclear 10. Este conjunto de combustible 10 consiste en un canal de circulación tubular 11 de sección transversal generalmente cuadrada, dotado en su extremidad superior de un gancho de elevación 12 y en
10 su extremidad inferior de una pieza de extremidad (no representada debido a que se ha omitido la porción inferior del conjunto 10). La extremidad superior del canal 11 está abierta en 13 y la extremidad inferior de la pieza de extremidad está dotada de orificios de circulación de refrigerante. Un conjunto de
15 elementos de combustible o barras 14 está contenido en el canal 11 y está soportado en éste por medio de una placa de extremidad superior 15 y de una placa de extremidad inferior (no representada debido a que se ha omitido la porción inferior). El refrigerante líquido penetra generalmente a través
20 de los orificios formados en la extremidad inferior de la pieza de extremidad, sube alrededor de los elementos de combustible 14, y sale por el orificio superior 13 en estado parcialmente vaporizado en el caso de reactores de agua hirviente o en estado no vaporizado en el caso de reactores presurizados
25 a temperatura elevada.

 Los elementos de combustible nuclear o barras 14 están herméticamente cerrados en sus extremos por medio de obturadores de extremidad 18 soldados a la vaina 17, que pueden incluir unos pernos 19 para facilitar el montaje de la barra
30 de combustible en el conjunto. Un espacio vacío o cámara de

1 pleno 20 está formada en una extremidad del elemento para per
mitir la dilatación longitudinal del material combustible y
la acumulación de los gases liberados por el material combus
tible. Un dispositivo de retención de material combustible
5 nuclear 24, que tiene la forma de un elemento helicoidal, es
tá situado en el interior del espacio 20 para impedir el des
plazamiento axial de la columna de pastillas, en particular
durante la manipulación y el transporte del elemento combusti
ble.

10 El elemento combustible está destinado a proporcionar
una excelente conductancia térmica entre el combustible y el
material de la vaina, y a evitar la deformación y las vibra
ciones producidas ocasionalmente por la circulación de refri
gerante a gran velocidad.

15 En la figura 1 se representa en sección parcial un
elemento de combustible nuclear o barra 14, construida de
acuerdo con las enseñanzas de la presente invención. El elemen
to de combustible 14 incluye un núcleo o porción central ci
líndrica de material combustible nuclear 17, que se represen
20 ta aquí bajo la forma de una pluralidad de pastillas de com
bustible de material fisiónable y/o fértil situadas en el in
terior de una vaina estructural o recipiente 17. En ciertos
casos, las pastillas de combustible pueden tener varias formas,
por ejemplo presentarse bajo la forma de pastillas cilíndricas
25 o esféricas, y en otros casos pueden utilizarse diferentes
formas de combustible, por ejemplo un combustible en forma
de partículas. La forma física del combustible no tiene rela
ción con la presente invención. Pueden utilizarse varios mate
riales de combustible nuclear que incluyen compuesto de uranio
30 compuestos de plutonio, compuestos de torio y mezclas de estos.

1 Un combustible preferido es el dióxido de uranio o una mezcla que incluye dióxido de uranio y dióxido de plutonio.

Examinando ahora la figura 2, se ve que el material de combustible nuclear 16 que forma el núcleo central del elemento combustible 14 está rodeado por una vaina 17, la cual, en la descripción que sigue se llama también compuesto y vaina compuesta. La vaina compuesta 17 tiene un sustrato de circonio o de aleación de circonio tal como el Zircaloy-2 en 21. El sustrato lleva en su superficie interna una barrera de difusión
5
10
15
unida con él de tal manera que la barrera de difusión 22 forme una pantalla que impide la difusión de cualquier otra sustancia a través de la barrera de difusión 22 hasta el sustrato 21. La barrera de difusión tiene, preferentemente, un espesor incluido entre $2,54 \times 10^{-5}$ cm y $12,7 \times 10^{-5}$ cm aproximadamente (1×10^{-5} y 5×10^{-5} pulg) y está hecha de dióxido de circonio. La barrera de difusión protege el sustrato en 21 contra el contacto y la reacción con la capa metálica en 23.

La barrera de difusión 22 lleva, unida con ella, una capa metálica 23, de tal manera que la capa metálica 23 cubra
20
la barrera de difusión 22 y forme también una pantalla para el sustrato contra los productos de difusión y las impurezas gaseosas procedentes del material combustible nuclear contenido en el recipiente. La capa metálica tiene un espesor incluido aproximadamente entre $5,08 \times 10^{-4}$ cm y $10,16 \times 10^{-4}$ cm aproximadamente (2×10^{-4} y 4×10^{-4} pulg), y está hecha de un metal de reducida absorción de neutrones que es preferentemente
25
cobre, pero puede incluir un metal elegido entre el grupo que consiste en cobre, níquel, hierro y sus aleaciones. La capa de cobre sirve como lugar de reacción principal o preferencial
30
para los productos de fisión y actúa también como barrera para

1 proteger el sustrato contra el contacto y la reacción con pro
ductos de fisión perjudiciales.

La pureza de la capa de cobre es importante desde
el aspecto de la absorción de neutrones. Las impurezas totales
5 contenidas en las dos capas se limitan a un equivalente de
boro de 40 partes por millón o menos. Además, las impurezas
deben mantenerse a un nivel inferior al 1% en peso y preferen
temente inferior a 1.000 partes por millón para mantener una
elevada ductilidad y una buena conductancia térmica.

10 La vaina compuesta del elemento de combustible nu
clear según la invención tiene la barrera de difusión unida
con el sustrato por medio de una unión fuerte, y la capa metá
lica está unida a la barrera de difusión por una unión fuerte.
Unas pruebas destinadas a valorar la resistencia de la unión
15 entre la barrera de difusión y el sustrato han demostrado que
la barrera de difusión permanece firmemente sujeta cuando se
dobla en la región elástica o cuando se deforma permanentemen
te en un 2% aproximadamente.

La capa de cobre es más resistente a los defectos
20 perjudiciales del endurecimiento y de la deterioración produ
cidos por las radiaciones que el circonio y las aleaciones de
circonio en las condiciones presentes en reactores de fisión
nuclear de uso comercial, es decir a temperaturas de 260°C a
398,8°C (500 a 750°F). Por tanto, el cobre es más apto para so
25 portar la deformación plástica sin fallo mecánico que el cir
conio y las aleaciones de circonio en las condiciones de fun
cionamiento de los reactores nucleares. Además, el cobre puede
deformarse plásticamente bajo el efecto de las fuerzas induci
das por las pastillas durante los transitorios de energía, ali
30 viando las fuerzas inducidas por las pastillas. Además, estos

1 metales no se rompen mecánicamente y, por tanto, protegen el
sustrato de aleación de circonio contra la acción perjudicial
de los productos de fisión.

Se ha descubierto que una capa metálica del orden de
5 aproximadamente 0,00254 mm (0,0001 pulg) a aproximadamente
0,0254 mm (0,001 pulg) unida a la barrera de difusión, la cual,
a su vez, está unida al sustrato de circonio o a la aleación
de circonio, asegura una reducción de las fuerzas y una resis-
tencia química suficiente para impedir la nucleación de los
10 fallos en el sustrato de la vaina. La capa metálica asegura
una resistencia química suficiente a los productos y gases de
fisión que pueden estar presentes en el elemento de combusti-
ble nuclear e impide que estos productos y gases de fisión en-
treen en contacto con el sustrato de la vaina compuesta prote-
15 gida por la barrera metálica.

Se ha descubierto, por ejemplo, que la capa de cobre
no se oxida en un grado apreciable, y que la estequiometría
del combustible UO_2 puede estabilizarse. Sin la capa de cobre,
el circonio o la aleación de circonio reaccionaría con el com-
20 bustible nuclear óxido, formando ZrO_2 cambiando así la estequio-
metría del combustible nuclear óxido. El estado químico de va-
rios productos de fisión es un factor muy importante de la es-
tequiometría del combustible nuclear óxido. Por ejemplo, con
una relación más elevada entre óxido y uranio, el cesio forma
25 un compuesto con el combustible UO_2 . A relaciones inferiores
este compuesto no es estable y el cesio puede migrar hacia
las secciones de temperatura más baja de la barra de combusti-
ble (por ejemplo la superficie interna de la vaina). El cesio,
bien solo, o bien en combinación con otros productos de fisión
30 pueden entonces promover la tensocorrosión de la vaina. En una

1 barra de combustible dotada de una vaina no revestida, incluso
si el combustible nuclear óxido tiene inicialmente una elevada
relación entre oxígeno y uranio, el oxígeno gastado por la oxida-
ción de la aleación de circonio reducirá esta relación, y
5 entonces el cesio podrá ser liberado y podrá migrar hasta la
superficie de la vaina. Con la presente invención que utiliza
una barrera de difusión y una capa metálica, la relación perma-
necerá casi constante o cambiará en un grado reducido. Por tan-
to, un combustible nuclear óxido de cualquier estequiometría
10 deseada puede ser empleado en la vaina compuesta sabiendo que
esta estequiometría permanecerá constante o cambiará con el
tiempo solamente en un grado extremadamente lento.

En la práctica de la invención, el recipiente de cir-
conio o de aleación de circonio, que se llama más adelante
15 sustrato de circonio, recipiente de circonio o tubo de circo-
nio, puede transformarse en la vaina compuesta que consiste
en el recipiente de circonio con un revestimiento de cobre en
su superficie interna en contacto con una capa de unión inter-
media de óxido de circonio, modificando inicialmente la super-
20 ficie interna del recipiente de circonio. La modificación de
la superficie interna del recipiente de circonio puede conse-
guirse, bien por chorro de arena, o utilizando un molino de
muéla, o un agente de ataque químico particular. Después de
modificar la superficie del circonio, esta última se oxida. La
25 superficie oxidada del sustrato de circonio se activa a conti-
nuación para que pueda realizarse la formación no electrolíti-
ca de una capa de metal, tal como el cobre sobre el óxido de
circonio.

Si la superficie interna del tubo de circonio se mo-
30 difica utilizando una técnica que tiende a aumentar su rugosi-

1 dad superficial, esta operación puede ser realizada utilizando
un chorro de arena de óxido de aluminio o un molino de muelas
utilizando un tubo de óxido de aluminio lastrado que tiene un
diámetro externo de 8 a 10 mm y un diámetro interno de 5 a 7
5 mm. La operación de tratamiento del tubo de circonio con molino
de muelas puede realizarse con óxido de aluminio pulveriza
do obturando las extremidades del tubo y sometiendo el tubo
al tratamiento en el molino durante 24 a 72 horas a una velo
cidad de 12 a 20 rpm.

10 Cuando se utiliza el método de ataque químico para
modificar la superficie interna del tubo de circonio, es pre
ferible limpiar inicialmente la parte interna del tubo con un
detergente, ponerlo en contacto con una solución abrillantado
ra y a continuación lavarla. En la patente de los Estados Uni
15 dos n° 4.017.368 se describe un agente de ataque químico pre
ferido. Un procedimiento de ataque típico consiste en poner
en contacto la aleación de circonio con una solución acuosa de
activación estabilizada que incluye de 10 a 20 g por litro de
bifluoruro de amonio y de 0,75 a 2,0 g por litro de ácido sul
20 fúrico aproximadamente. La solución puede estabilizarse median
te inmersión de una pieza de circonio que tiene una superficie
de 100 cm² por cada litro de solución, durante 10 minutos. La
superficie grabada del tubo de circonio puede, a continuación,
ser rascada para eliminar la película que adhiere de manera
25 floja.

La oxidación del tubo de circonio cuya rugosidad su
perficial ha sido aumentada de la manera descrita más arriba
o del tubo de circonio atacado químicamente y rascado puede
efectuarse poniéndolo en contacto con una atmósfera de oxígeno
30 a una temperatura incluida entre 300 y 500°C, durante 1 a 100

1 horas. En variante, la oxidación superficial puede realizarse
tratando la superficie interna del tubo de circonio después
de su modificación con vapor a una temperatura de 350 a 450°C
durante 5 a 50 horas.

5 La experiencia ha demostrado que la activación de
la superficie oxidada del tubo de circonio puede conseguirse
utilizando sales de estaño y sales de varios metales nobles.
Una combinación preferida está constituida por soluciones al
calinas de estaño estanoso, por ejemplo estanita de sodio y
10 cloruro de paladio. Sin embargo, otras sales metálicas nobles
pueden utilizarse, por ejemplo nitrato de plata, cloruro de
platino, cloruro de oro, soluciones alcalinas de metales pre
ciosos, tales como aurato de sodio, paladato de sodio, plati
nato de sodio. Una mezcla de activación típica ha sido descri
15 ta por C.R. Shipley en la patente de los Estados Unidos núme
ro 3.011.920, o por E. Saubestre Technical Proceedings, Ameri
can Electroplating Society, 1959. La superficie de circonio
oxidada se trata con Cuposit Catalyst 9F, producto de la
Shipley Company of Newton, Mass. El óxido de circonio trata
20 do puede ser enjuagado además con agua y tratado con Cuposit
Accelerator 19, también producto de la Shipley Company.

El revestimiento no electrolítico del sustrato de
circonio revestido con óxido de circonio activado puede efec
tuarse utilizando procedimientos normales, por ejemplo dejan
25 do que la solución de recubrimiento fluya uniformemente a tra
vés o encima del sustrato de circonio para formar una capa uni
forme de metal sobre el artículo. Aunque el cobre es el metal
preferido, pueden también formarse capas de otros metales, ta
les como níquel o hierro sobre la superficie del óxido de cir
30 conio para conseguir resultados eficaces.

1 Para revestimiento no electrolítico, puede utilizarse
se un baño acuoso de la siguiente composición: 600 ml de H₂O,
141,5 g de tartrato de sodio-potasio (KNaC₄H₄O₆·4H₂O), 41,5 g
de hidróxido de sodio (NaOH), 29 g de sulfato de cobre
5 (CuSO₄·5H₂O) más H₂O para hacer un litro. Inmediatamente antes
de la utilización, 16,7 ml de una solución de formaldehído al
73% (H₂CO) pueden añadirse al baño. Se trata de una versión
del baño de recubrimiento de cobre de Fehling, bien conocido.
Otras fórmulas de recubrimiento de cobre no electrolítico pa
10 tentadas pueden ser utilizadas, tales como las que están iden
tificadas como MacDermid 9038, Shipley CP74 y Sel-Rex CU510.
El baño de recubrimiento se agita y se hace pasar uniformemen
te sobre el artículo que ha de ser recubierto manteniéndolo a
una temperatura de aproximadamente 25 a 75°C. Este procedimien
15 to produce una adherencia de recubrimiento extremadamente bue
na, sustancialmente exenta de prosidad. Con el objeto de ase
gurar que el artículo revestido podrá utilizarse a temperatu
ras elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se
degasifica el artículo recubierto, bien en atmósfera de argón
20 o en vacío, a una temperatura de aproximadamente 149 a 204°C
(300 a 400°F). Durante esta degasificación se eleva la tempe
ratura desde el valor ambiente hasta el valor final a razón
de aproximadamente 27,7°C a 69,4°C (50°F a 125°F) por hora.

 Durante la formación no electrolítica de la capa de
25 cobre sobre el artículo, puede producirse una cantidad consi
derable de gas hidrógeno. Puesto que el gas hidrógeno puede
interferir con la operación de recubrimiento no electrolítico
dada su tendencia a adherirse en la pared del tubo, la elimi
nación del hidrógeno puede ser facilitada bombeando la solu
30 ción de revestimiento a través del tubo. Además, el tubo pue

1 de recubrirse de manera no electrolítica mientras está en posición vertical.

Para formar una capa de níquel sobre el circonio, se utiliza un baño acuoso que tiene la siguiente composición:

5 30 g/l de cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 10 g/l de hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 12,6 g/l de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 5 g/l de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}$) y una cantidad suficiente de hidróxido de sodio (NaOH) para obtener un pH en la gama de 4 a 6. Es posible emplear otras fórmulas

10 patentadas de recubrimiento no electrolítico de níquel, tales como las que están identificadas por Enplate 410 y Enplate 416. El baño de recubrimiento se agita y se hace pasar uniformemente sobre el artículo que ha de ser revestido manteniéndolo a una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C (194 a 212°F)

15 siendo la temperatura preferida de 95±2°C. Este procedimiento permite obtener una adherencia de revestimiento muy buena sin porosidad. Con el fin de asegurar que el artículo revestido podrá ser utilizado a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se emplea el mismo procedimiento

20 de degasificación descrito más arriba.

Los artículos tratados por el procedimiento según la invención pueden ser material a base de circonio tomado directamente de las operaciones de laminación o pueden ser artículos sometidos a operaciones anteriores de limpieza mecánica (por

25 ejemplo por chorro de arena) o artículos limpiados químicamente (por ejemplo por ataque ácido y/o alcalino).

Para que los expertos en la materia puedan llevar más fácilmente la invención a la práctica, se dan los siguientes ejemplos a título de información y sin carácter limitativo.

1 Ejemplo 1

Un tubo de zircaloy-2 de 12,7 cm de largo (5 pulg), con un diámetro externo de 1,244 cm (0,490 pulg) y un diámetro interior de 1,079 cm (0,425 pulg) se limpia en una solución de detergente durante 10 minutos en un limpiador ultrasónico de 50 vatios. A continuación, se enjuaga durante 10 minutos en agua destilada. Se bombea a continuación a través del tubo a razón de aproximadamente 1.000 ml/min durante 2 minutos una solución abrillantadora que consiste en 500 ml de H₂O, 500 ml de ácido nítrico concentrado y 10 g de bifluoruro de amonio. A continuación se enjuaga el tubo con agua y se neutraliza en una solución acuosa de hidróxido de sodio. Después de un enjuague de 5 minutos en agua destilada, se ataca químicamente el tubo durante 1 minuto en el limpiador ultrasónico, utilizando una solución de 1.000 ml de agua, 15 g de bifluoruro de amonio y 0,5 ml de ácido sulfúrico. La solución de ataque químico había sido previamente mezclada y estabilizada durante 10 minutos por contacto con una pieza de tubo de zircaloy-2 de una superficie de aproximadamente 100 cm². El limpiador ultrasónico asegura la eliminación de cualquier material oxidado suelto que se forma durante el ataque. Después del ataque químico, se enjuaga la muestra durante aproximadamente 1 minuto en agua destilada y a continuación se seca utilizando nitrógeno seco. A continuación se sitúa el tubo en un horno para la oxidación. El tubo se oxida durante 24 horas a 400°C utilizando una circulación de oxígeno de aproximadamente 5,66 l/h (0,2 pie³/h). Cuando el tubo se ha enfriado, se extrae del horno y se limpia de nuevo en una solución acuosa de hidróxido de sodio durante 5 minutos en el limpiador ultrasónico, después de lo cual se enjuaga durante 10 minutos en agua destilada.

1 A continuación se activa el tubo bombeando inicial
mente a través de él una solución de Cuposit Catalyst 9F fa
bricado por la Shipley Company of Newton, Mass., a razón de
1000 ml/min durante 3 minutos y a continuación se enjuaga du
5 rante 3 minutos. Después se bombea a través del tubo de
zircaloy-2 una solución de Cuposit Accelerator 19 durante 6
minutos a razón aproximadamente de 1.000 ml/min después de lo
cual se efectúa un enjuague de 10 minutos en agua destilada.
A continuación, se efectúa el revestimiento durante 2 horas a
10 60°C en un baño de revestimiento de Metex #9038, producto co
mercial fabricado por MacDermid Inc., de Waterford, Conn. El
baño de revestimiento se bombea a través del tubo de muestra,
a razón de 1.000 ml/min a partir de un recipiente que está do
tado de control termostático. Se obtiene una vaina de tubo de
15 Zircaloy-2 compuesta, que está cubierta en su superficie inter
na con aproximadamente $7,62 \times 10^{-4}$ cm ($3,8 \times 10^{-4}$ pulg) de co
bre y una capa de unión intermedia de aproximadamente $10,16 \times$
 10^{-5} cm (4×10^{-5} pulg) de óxido de circonio. A continuación,
el compuesto de tubo de Zircaloy-2 se carga de acuerdo con téc
20 nicas standard utilizando pastillas de óxido de uranio de
1,16 x 3,81 cm (0,4 x 1,5 pulg) para producir un elemento de
combustible nuclear utilizable en el núcleo de un reactor nu
clear.

 Para demostrar la capacidad extraordinaria del óxido
25 de circonio como capa de barrera entre un revestimiento de co
bre y un sustrato de circonio que sirve para reducir la fragi
lidad del metal o los fallos en condiciones de funcionamiento
del reactor, por ejemplo temperaturas superiores a 290°C con
contacto con cadmio disuelto en cesio, etc, se preparó una
30 serie de muestras de Zircaloy-2 de 12,7 mm de largo (1/2 pulg),

1 con una sección de 3,17 mm (1/8 pulg) para efectuar pruebas
de resistencia a la tracción. Las muestras de prueba de resis
tencia a la tracción se sometieron a pruebas en un comprobador
Instron de resistencia a la tracción a 300°C en un baño de
5 cesio líquido saturado con cadmio. Algunas de las muestras de
prueba de resistencia a la tracción se trataron térmicamente
a 580°C aproximadamente durante 2-1/4 horas en argón o en va
cío antes de realizar la prueba de resistencia a la tracción
en cesio líquido mencionada más arriba.

10 Las muestras de prueba de resistencia a la tracción
estudiadas han sido (A) Zircaloy-2 no revestido, (B) Zircaloy-2
recubierto de cobre y (C) Zircaloy-2 revestido con cobre y do
tado de una capa de unión intermedia de óxido de circonio en
tre el cobre y el sustrato de Zircaloy-2. La siguiente tabla
15 indica los resultados obtenidos y la palabra "si" debajo de
"tratamiento térmico" indica que la muestra de resistencia a
la tracción ha sido sometida durante 2-1/4 horas a una tempera
tura de 580°C en argón o en vacío antes de efectuar la prue
ba de resistencia a la tracción en el aparato Instron.

	Tratamiento térmico	Deformación plástica per manente a la ruptura
A	No	0%
	Si	0%
B	No	1,5%
	Si	0%
C	No	1,5%
	Si	3,8%

30 Los resultados que anteceden, indican que la mues
tra de resistencia a la tracción de Zircaloy-2 (C) revestida
con cobre y con una capa de unión intermedia de óxido de cir

1 conio ha presentado la mayor deformación plástica permanente
a la ruptura. De manera sorprendente el valor de 3,8% de de
formación plástica permanente a la ruptura es todavía más im
portante en el ambiente hostil del cesio líquido saturado con
5 cadmio después del tratamiento térmico, en comparación con la
deformación plástica permanente a la ruptura de la muestra de
prueba de resistencia a la tracción que no había sido tratada
térmicamente. Estos resultados técnicos pueden sugerir que un
elemento de combustible nuclear realizado de acuerdo con la
10 presente invención, en las condiciones de servicio reales du
rante un período de tiempo prolongado presentará una superior
resistencia a los fallos. La vaina de circonio resistirá a los
fenómenos de fragilidad en un mayor grado ya que estará prote
gido por la barrera de cobre, la cual, a su vez, no podrá di
15 fundirse en el sustrato de circonio, debido a la presencia de
la barrera de óxido de circonio. Los expertos en la materia
saben también que, incluso una deformación plástica permanente
a la ruptura de 1% indica un notable grado de resistencia al
agrietamiento. Otro factor importante es el fallo de la mues
20 tra de prueba de resistencia a la tracción (B) protegida sola
mente por una barrera de cobre después del tratamiento térmico.
La difusión del cobre en el sustrato de circonio cuando se ca
lienta a 580°, ha dado lugar a la fragilidad y al fallo que se
indica por una deformación plástica permanente a la ruptura de
25 0%, ya que no existía barrera de óxido de circonio.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, salvo que
en lugar de realizar el ataque químico del tubo de circonio
antes de la oxidación, se sometió a la acción de un chorro de
30 arena una pieza plana de 1 x 1,5 cm mediante abrasión mecánica

1 con partículas de óxido de aluminio de tamaño de malla 90 du
rante 10 segundos. La pieza sometida a la acción de chorro de
partículas se oxidó a continuación a 400°C durante 24 horas de
acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

5 Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, salvo
que se utilizó un tubo de Zircaloy-2 en lugar de la pieza pla
na. La operación destinada a aumentar la rugosidad superficial
se efectuó mediante la utilización de un molino de muelas en
10 el cual las muelas estaban constituidas por tubos de óxido de
aluminio de un diámetro externo de 0,787 cm (0,31 pulg) y de
un diámetro interior de 0,711 cm (0,28 pulg). El tubo de óxi
do de aluminio se llenó con mercurio para aumentar su peso y
se colocó en el tubo de Zircaloy-2 conjuntamente con particu
15 las de óxido de aluminio húmedas, de un tamaño de malla 90,
como se ha descrito anteriormente. Se hizo girar el tubo con
sus extremidades obturadas para impedir la pérdida de las par
tículas y del agua, durante 64 horas a 128 rpm. A continuación,
se lavó el tubo con agua destilada y se oxidó superficialmente
20 a 400°C durante 24 horas tal y como se ha descrito anteriormen
te.

A continuación, las muestras oxidadas que anteceden
se activaron de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1
después de lo cual se efectuó un revestimiento no electrolíti
25 co con cobre. Las muestras de Zircaloy-2 resultantes, tenían
el mismo aspecto y también se parecían al tubo de Zircaloy-2
revestido con cobre y óxido de circonio que se ha descrito en
el Ejemplo 1.

Aunque los ejemplos que anteceden se refieren sola
30 mente a un número reducido de las numerosas variantes que pue

1 den emplearse en el método de la presente invención para obte
ner una variedad de elementos de combustible nuclear útiles
y de vainas destinadas a contener combustible nuclear, se en
tiende que puede utilizarse una variedad mucho más amplia de
5 materiales y procedimientos como se indica en la descripción
que precede estos ejemplos.

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

REIVINDICACIONES

- 10 1. Elemento de combustible nuclear que incluye:
(a) un núcleo central de material combustible nu
clear, y
(b) un recipiente de vaina compuesta de forma alargada
para material de combustible nuclear que incluye un sustra
15 to de circonio que tiene una superficie situada en la proximi
dad del combustible nuclear, revestida con un metal, y una
barrera de difusión de óxido de circonio entre el sustrato de
circonio y el revestimiento metálico de cobre, níquel, hierro
o aleaciones de estos metales.
- 20 2. Elemento de combustible nuclear según la rei
vindicación 1, caracterizado porque incluye además una cavidad
y un dispositivo de retención de material combustible nuclear
bajo la forma de un elemento helicoidal situado en la cavidad.
- 25 3. Elemento de combustible nuclear según las rei
vindicações 1 ó 2, caracterizado porque el sustrato de cir
conio es una aleación de circonio.
- 30 4. Elemento de combustible nuclear según las rei
vindicações 1 - 3, caracterizado porque el material combus
tible nuclear es compuestos de uranio, compuestos de plutonio
o mezclas de estos.

1

5. Elemento de combustible nuclear según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el material combustible nuclear está compuesto de dióxido de uranio, o de una mezcla que incluye dióxido de uranio y dióxido de plutonio.

5

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
ELEMENTO DE COMBUSTIBLE NUCLEAR.

10

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

Madrid, 24 julio 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



15

20

25

30

Fig. 1.

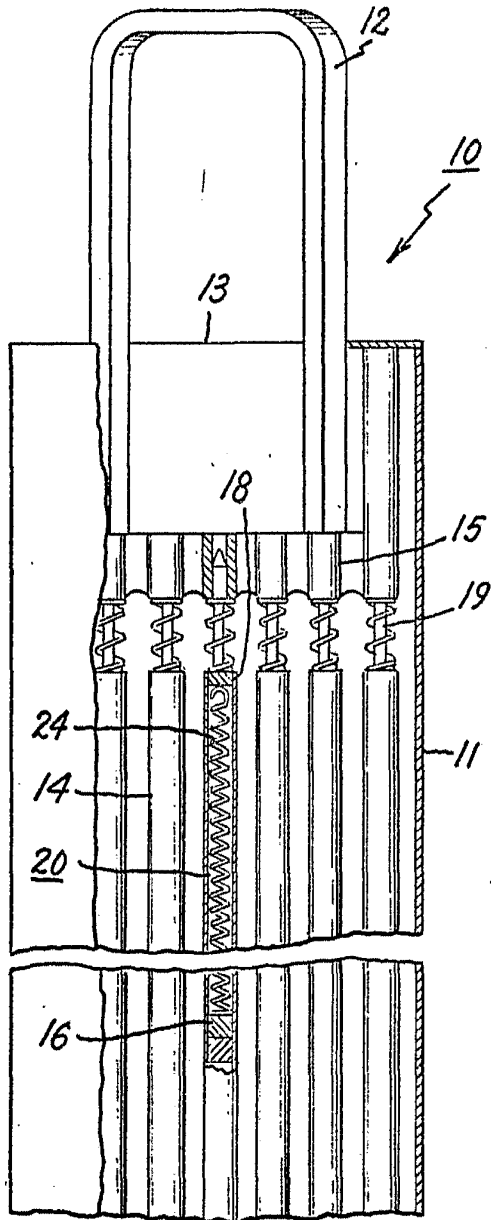
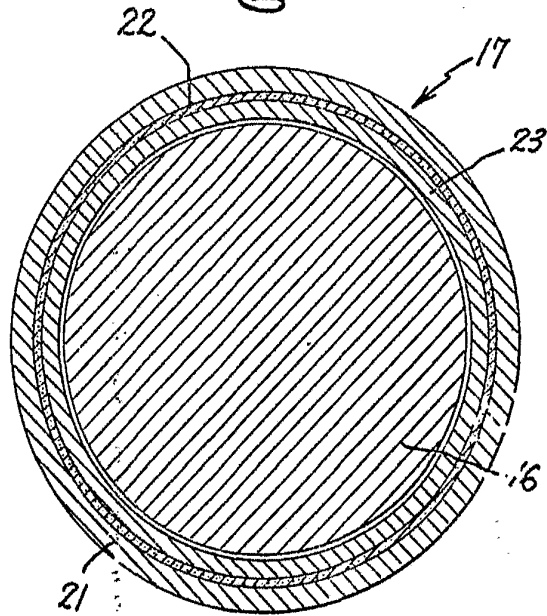


Fig. 2.



ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 julio 1:978
BERNARDO UNGRIA

[Handwritten signature]