

ES 480452
19 mayo 1.979



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES: (51) NUMERO 904.783	(52) FECHA 11 mayo 1.978	(53) PAIS Estados Unidos
---	-----------------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(54) CLASIFICACION INTERNACIONAL G21C 3/20	(55) PATENTE DE LA QUE ES DERIVADA
--------------------------	---	------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCION
METODO PARA PRODUCIR UN RECIPIENTE DE CIRCONIO O DE ALEACION
DE CIRCONIO PARA COMBUSTIBLE NUCLEAR.

(71) SOLICITANTE (S)
GENERAL ELECTRIC COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 River Road, SCHENECTADY, New York 12305, ESTADOS UNIDOS.

(72) INVENTOR (ES)
ROBERT ERANDEL DONAGHY y ANNA HAMALAINEN SHERMAN, ambos de
nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

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 particularmente, la presente invención se refiere a un método para realizar un encamisado compuesto conteniendo circonio para combustible nuclear, que está dotado de un revestimiento metálico sobre su superficie interna en la proximidad del combustible y de una capa intermedia límite de óxido de circonio.

Actualmente, se diseñan, construyen y hacen funcionar 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. Generalmente, el material combustible está contenido en un recipiente o encamisado conductor del calor, con reducido coeficiente de absorción de neutrones, resistente a la corrosión y no reactivo. Los elementos combustibles 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 de cadena de fisión nuclear o núcleo del reactor capaz de una reacción de fisión auto-entretendida. A su vez, el núcleo está contenido en una vasija de reactor a través de la cual se hace pasar un refrigerante.

El encamisado sirve varias finalidades y las dos principales consiste: 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 am-

POOR
QUALITY

5 bos si se utilizan al mismo tiempo refrigerante y moderador;
y en segundo lugar impedir que los productos de fisión radioac-
tivos, algunos de los cuales son gases, se desprendan del com-
bustible y penetren en el refrigerante o el moderador o en am-
bos si se utilizan al mismo tiempo refrigerante y moderador.
Los materiales corrientes del encamisado son acero y sus alea-
ciones, circonio y sus aleaciones, niobio (colombio) y sus
aleaciones, etc. El fallo del encamisado, es decir, la pérdi-
da de la estanquidad, puede contaminar el refrigerante o el
10 moderador y los sistemas asociados con los productos de fi-
sión radioactivos, hasta llegar a interferir con el funciona-
miento de la central.

15 Se han presentado problemas en la fabricación y en
la explotación de los elementos de combustible nuclear que
utilizan ciertos metales y ciertas aleaciones como material
de encamisado en razón de las reacciones mecánicas o quími-
cas de estos materiales del encamisado en ciertas circunstan-
cias. El circonio y sus aleaciones, en circunstancias norma-
les, son excelentes materiales de encamisado para combusti-
20 ble nuclear puesto que tienen reducidas secciones atraver-
sales de absorción de neutrones, son resistente, dúctiles,
extremadamente estables, y a temperaturas inferiores a 398°C
(750°F) no son reactivos en presencia de agua desmineralizada
y/o vapor que se utilizan corrientemente como refrigerantes y
25 moderadores en los reactores.

30 Sin embargo, el rendimiento de los elementos combus-
tibles ha presentado un problema relacionado con las interac-
ciones mecánicas entre el combustible nuclear y el encamisado
en presencia de ciertos productos de fisión producidos por
las reacciones de fisión nuclear. Se ha descubierto que este

funcionamiento indeseable es promovido por la localización de fuerzas mecánicas (debidas a la dilatación diferencial del conjunto combustible-encamisado), en grietas y en las superficies de separación entre pastillas del combustible nuclear.

5 Ciertos productos de fisión corrosivos son liberados por el combustible nuclear y están presentes en las superficies de separación entre pastillas y en la intersección de las grietas de combustible con la superficie del encamisado. Se crean productos de fisión en el combustible nuclear durante la reac
10 ción en cadena de fisión mientras el reactor nuclear está funcionando. Las fuerzas localizadas son acentuadas por la fricción elevada entre el combustible y el encamisado.

Un procedimiento aplicado al diseño del combustible ha consistido en revestir el material de combustible nuclear con una cerámica para impedir que la humedad entre en contac
15 to con el material de combustible nuclear, según se describe en la patente de los Estados Unidos, número 3.108.936. En la patente de los Estados Unidos, número 3.085.059 se describe un elemento combustible que incluye un tubo metálico que con
20 tiene una o varias pastillas de material cerámico fisiónable y una capa de material vidrioso unido a las pastillas de cerámica. De este modo se forma la capa entre el tubo y el combustible nuclear, asegurando así una buena conducción térmica uniforme entre las pastillas y el tubo. La patente de los
25 Estados Unidos número 2.873.238 describe trozos de uranio fisiónable encamisados contenidos en un tubo metálico y que tienen capas de unión cinc-aluminio como camisas o recubrimientos protectores entre los discos y el tubo. En la patente de los Estados Unidos, número 2.849.387 se describe unas sec
30 ciones de cuerpo de combustible nuclear encamisadas que han

sido sumergidas en un baño de material de unión fundido asegurando una unión conductora del calor eficaz entre las secciones del cuerpo de uranio y el recipiente (o encamisado). El revestimiento se describe como cualquier aleación metálica
5 teniendo buenas propiedades de conducción del calor y a título de ejemplo se mencionan las aleaciones de aluminio-silicio y cinc-aluminio. La publicación de patente japonesa, número SHO 47-14200 describe un elemento de combustible en el cual uno de dos grupos de pastillas está revestido con una capa de
10 carburo de silicio mientras que el otro grupo está revestido con una capa de pirocarbono o carburo metálico.

El revestimiento de un material de combustible nuclear introduce problemas de fiabilidad ya que resulta difícil conseguir revestimientos uniformes exentos de defectos.
15 Además, la deterioración de revestimiento implica una pérdida de rendimiento del elemento de combustible nuclear.

En el documento GEAP-4555, de febrero de 1964, se describe un encamisado compuesto de aleación de circonio con un revestimiento interno de acero inoxidable unido metalúrgicamente a la aleación de circonio. El encamisado compuesto
20 se fabrica mediante extrusión de un lingote de aleación de circonio hueco teniendo un revestimiento interno de acero inoxidable. Este encamisado tiene el inconveniente que consiste en que la capa de acero inoxidable realiza una absorción
25 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, número 3.502.549 describe un método para proteger el circonio y sus aleaciones mediante formación de un depósito electrolítico de cromo en
30 ellos con el fin de constituir un material compuesto útil pa

ra reactores nucleares. Un método para formar un depósito electro-
lítico de cobre sobre las superficies de circaloy-2 y para
el tratamiento térmico ulterior con el objeto de realizar la
difusión del cobre en la superficie revestida de circaloy-2,
5 se describe en Energía Nucleare, volumen 11, número 9 (sep-
tiembre 1964), páginas 505-508.

En el artículo, Stability and Compatibility of Hydro-
gen Barriers Applied to Zirconium Alloys, por F. Brocşa y so-
cios (Comunidad Europea de la Energía Atómica, Centro Conjun-
to de Investigación Nuclear, EUR 4098e 1969) se describe los
10 métodos de depósito de diferentes revestimientos sobre alea-
ciones de circonio y el rendimiento de estos revestimientos
como barreras de difusión de hidrógeno. Un revestimiento de
Al-Si se indica como constituyendo la barrera más prometedo-
ra contra la difusión del hidrógeno.
15

Unos métodos para formar electroquímicamente un re-
cubrimiento de níquel sobre circonio y aleaciones de circo-
nio-estaño, y para el tratamiento térmico de estas aleacio-
nes, con el fin de producir uniones de difusión-aleación, se
20 describen en Electroplating on Zirconium and Zirconium-Tin,
por W. C. Schickner y socios (BM1-757, Technical Information
Service, 1952). La patente de los Estados Unidos, número
3.625.821 describe un elemento combustible en el cual el tubo
de encamisado está recubierto en su superficie interna de un
25 metal de retención de venenos combustibles que presenta una
reducida sección transversal de captura de neutrones, tal co-
mo níquel, y que tiene partículas finamente dispersas de un
veneno combustible contenido en él.

El Reactor Development Program Progress Report de
30 agosto de 1973 (ANL-RPD-19) describe una capa protectora de

cromo que sirve de agente de absorción química, formada en la superficie interna de un encamisado de acero inoxidable.

Otro procedimiento para realizar la protección de en camisado consistía en introducir una barrera entre el material de combustible nuclear y el encamisado, según se describe en la patente de los Estados Unidos, número 3.230.150 (hoja de aluminio) en la publicación de patente alemana DAS 1.238.115 (capa de titanio), en la patente de los Estados Unidos, número 3.212.988 (vainas de circonio, aluminio o berilio), en la patente de los Estados Unidos, número 3.018.238 (barrera de carbón cristalino entre el UO_2 y el encamisado de circonio), y en la patente de los Estados Unidos, número 3.088.893 (hoja de ace ro inoxidable). Aunque el concepto de barrera demuestra ser prometedor, algunas de las referencias anteriores implican ma teriales que son incompatibles con el combustible nuclear (por ejemplo el carbono puede combinarse con el oxígeno proce dente de combustible nuclear).

Otros conceptos de barrera de encamisado de combustible se describen en la patente de los Estados Unidos, número 3.969.186 (metal refractario tal como molibdeno, tungsteno, renio, niobio y aleaciones de estos metales, bajo la forma de un tubo o de una hoja de una sola capa o de capas múltiples, o bajo la hoja de un revestimiento en la superficie interna del encamisado), y en la patente de los Estados Unidos, número 3.925.151 (recubrimiento de circonio, niobio y aleaciones de estos metales entre el combustible nuclear y el encamisado, con un revestimiento de material de elevada lubricidad entre el recubrimiento y el encamisado).

Otra barrera de recubrimiento de combustible para proteger el encamisado de circonio o de aleación de circonio

se representa en la patente a nombre de Gordon y socios, número 4.029.545 cedida al mismo concesionario de la presente invención. En esta patente, una capa, por ejemplo de cromo, se forma electrolíticamente sobre un substrato de circonio o de aleación de circonio, después de lo cual se forma electrolíticamente una capa de un metal elegido entre cobre, níquel e hierro sobre la capa de cromo. Sin embargo, se ha demostrado que es antieconómico recubrir electrolíticamente el encamisado de circonio o de aleación de circonio con cromo, y por tanto esta patente es menos prometedora de lo que se había previsto originalmente. Una variante del procedimiento se describe por Gordon y socios en la patente de los Estados Unidos, número 4.022.662 en la cual un material a base de circaloy contiene un tubo metálico autorestable constituido por acero inoxidable, cobre o aleaciones de cobre, o bien por níquel o aleaciones de níquel que, a su vez, contiene el núcleo del material de combustible nuclear. Una barrera de difusor constituida por un revestimiento de cromo se forma, bien sobre la superficie interna del encamisado o bien sobre la superficie externa del tubo metálico. El elemento de combustible nuclear de Gordon y socios es igualmente antieconómico porque es preciso depositar electrolíticamente el cromo y debe fabricarse un tubo de cobre separado. Por tanto, sigue siendo conveniente conseguir una solución económica al problema que consiste en impedir que las perforaciones o los fallos del encamisado de combustible nuclear puedan dar lugar a un estado quebradizo del metal o a grietas debidas a la corrosión de fatiga resultando en una interacción entre pastillas y encamisado.

Un procedimiento muy satisfactorio se describe en la solicitud de patente de los Estados Unidos, número de se-

rie 820.797 del 1 de agosto de 1977 (patentes españolas números 427.088 y 479.208, patentes direccionales de esta última), a nombre de William T. Grubb y Lawrence H. King por "Elemento de Combustible Nuclear Dotado de un Revestimiento Compuesto" y cedida al mismo concesionario que la presente invención. El elemento de combustible nuclear consiste en un núcleo de material de combustible nuclear contenido en un recipiente de circonio o de aleación de circonio, cuya superficie interna está revestida en primer lugar con una capa de barrera de difusión intermedia de óxido de circonio y a continuación con un metal elegido en el grupo que consiste en cobre, níquel o hierro. Esta solicitud de patente a nombre de Grubb y socios describe también un método para realizar un recipiente de este tipo que consiste en las operaciones:

(A) atacar químicamente o hacer rugosa la superficie interna del recipiente de circonio o de aleación de circonio,
(B) oxidar la superficie atacada químicamente o rugosa para producir un revestimiento de óxido de circonio;

(C) activar el revestimiento de óxido de circonio poniendo en contacto el revestimiento con sales de estaño o de varios metales nobles y preciosos de modo que el revestimiento metálico de esta superficie pueda realizarse mediante depósito sin electricidad, y

(D) formar sobre la capa de óxido de circonio activa do una capa suplementaria de metal.

La presente invención está basada en el descubrimiento de un método mejorado para realizar un recipiente compuesto de circonio o aleación de circonio para mantener el combustible nuclear en un elemento de combustible nuclear. Este método incluye las operaciones que consisten en:

(a) atacar químicamente la superficie interna del recipiente de circonio o de aleación de circonio,

5 (b) decapar la superficie interna tratada químicamente para eliminar solamente el material adherido de manera floja (película superficial),

(c) oxidar la superficie interna decapada para producir en ella un revestimiento de óxido de circonio,

10 (d) poner en contacto la superficie revestida de óxido de circonio con una solución de limpieza alcalina acuosa agitada con el fin de formar una superficie de óxido de circonio limpia,

15 (e) activar la superficie revestida de óxido de circonio mediante contacto de la superficie con sales de estaño o varios metales nobles y preciosos para permitir el revestimiento metálico de la superficie mediante depósito electrolítico, y

20 (f) poner en contacto la superficie revestida de óxido de circonio activada con una solución de revestimiento metálico sin electricidad con el fin de depositar una capa metálica sobre la superficie interna del recipiente.

Cada una de las operaciones que anteceden es seguida por un enjuague, preferentemente con agua desionizada, con el fin de obtener una superficie sustancialmente exenta de cualquier contaminación para la siguiente operación.

25 La operación de decapado puede realizarse mecánicamente, por ejemplo, haciendo pasar un estropajo absorbente a través de la superficie interna del recipiente. También esto puede hacerse ultrasónicamente sumergiendo el recipiente en un líquido, tal como agua desionizada, y aplicando energía ultrasónica al recipiente.

30

La operación de activación puede realizarse poniendo en contacto la superficie de óxido de circonio con una solución conteniendo sales de estaño o varios metales nobles y preciosos.

5 La operación de oxidación puede realizarse mediante tratamiento en autoclave del recipiente en vapor a temperatura elevada (por ejemplo 350-450^o C a 1-3 atmósferas durante 5 a 50 horas).

10 La figura es un diagrama en bloques del proceso según la invención que representa la secuencia de las operaciones realizadas.

15 En la práctica de la invención, un recipiente de circonio o de aleación de circonio, llamado a continuación recipiente de circonio, se transforma en un encamisado compuesto que consiste en un recipiente de circonio revestido en primer lugar en su superficie interna con una capa límite de óxido de circonio intermedia y a continuación con una capa metálica elegida entre el grupo que consiste en cobre, aleaciones de cobre, níquel o hierro. El procedimiento se describirá ahora
20 detalladamente como se ilustra en la figura adjunta que representa la secuencia de operaciones.

25 Si el recipiente de circonio no está limpio, se limpia inicialmente con un detergente, se pone en contacto con una solución abrillantadora (tal como una solución de ácido nítrico-ácido fluorídrico) y a continuación se enjuaga en agua desionizada.

30 La siguiente operación consiste en atacar químicamente la superficie interna del recipiente de circonio. Un agente químico de ataque preferido se representa en la patente de los Estados Unidos, número 4.017.368 a nombre de Daniel E.

Max y Robert L. Cowan, cedida al mismo concesionario que la presente invención. Un procedimiento de ataque químico típico consiste en poner en contacto el recipiente de circonio con una solución acuosa de activación envejecida que incluye
5 de 10 a 20 gramos por litro aproximadamente de bifluoruro de amonio y aproximadamente de 0,75 a 2,0 gramo por litro de ácido sulfúrico. La solución puede ser envejecida mediante
10 inmersión de un trozo de circonio que tiene una superficie de 100 cm^2 por litro de solución, durante 10 minutos aproximadamente.

El recipiente de circonio se enjuagua, preferentemente utilizando agua desionizada, para librar el recipiente de cualquier traza residual de la solución de ataque químico.

15 La siguiente operación consiste en eliminar cualquier película adherida de manera floja (es decir, decapando la capa superficial) formada en la superficie interna del recipiente durante la fase de activación. El decapado puede realizarse mediante frotamiento de la superficie interna del
20 recipiente con un estropajo de material absorbente orgánico, tal como algodón, nylon o poliéster. El estropajo orgánico puede enrollarse alrededor de un saco de caucho que tiene aproximadamente el mismo tamaño que el diámetro interno del
25 recipiente y puede ser introducido a la fuerza a través del recipiente con la presión de un gas.

El decapado superficial del recipiente puede realizarse también ultrasónicamente, por ejemplo sumergiendo el recipiente en agua y aplicando energía ultrasónica de una frecuencia de aproximadamente 20.000 a 300.000 Hertz (ciclos por segundo). Se prosigue esta operación durante uno a dos
30

minutos o más, o hasta que la observación visual indique que no se elimina ya más película. A una frecuencia inferior a 20.000 Hertz aproximadamente, la velocidad de eliminación de la capa superficial es demasiado lenta, y por otra parte el
5 equipo para funcionamiento a una frecuencia superior a 300.000 Hertz da lugar a un gasto exagerado.

En esta fase del proceso, el recipiente tiene una película o capa superficial oscura adherente, conductora de la electricidad, hecha de compuesto de circonio y adecuada para
10 las siguientes operaciones de este método.

A continuación, se enjuaga el recipiente de circonio, preferentemente utilizando agua desionizada, para eliminar del recipiente el material procedente de la operación de decapado.

La siguiente operación consiste en oxidar la superficie interna del recipiente tratándola con vapor a una temperatura de 350 a 450°C bajo una presión de aproximadamente 1 a 3
15 atmósferas durante un periodo de 5 a 50 horas.

A continuación se enjuaga el recipiente de circonio, preferentemente utilizando agua desionizada.

A continuación, la superficie interna oxidada del recipiente se limpia para eliminar sustancialmente la totalidad de la materia extraña que lleva, poniendo en contacto la superficie con una solución de limpieza alcalina acuosa. Las
20 soluciones adecuadas son soluciones de hidróxido de sodio, fosfato de trisodio, sulfato de sodio-laural y mezclas de dos o más de las materias antedichas disueltas en agua. Una solución acuosa particularmente preferida incluye aproximadamente
25 de 10 a 300 gramos por litro de hidróxido de sodio; preferentemente en agua desionizada. Otra solución acuosa preferida
30 incluye de 16 a 64 gramos por litro de ICC-1469, limpiador al

calino patentado comercializado por la International Chemical Company.

A continuación, se enjuaga el recipiente de circonio preferentemente utilizando agua desionizada.

5 La siguiente operación consiste en activar la superficie oxidada del recipiente. Esto se consigue poniendo en contacto la superficie del recipiente con una solución alcalina de sales de estaño y sales de varios metales nobles y preciosos y combinaciones de los mismos. Una combinación preferida es una solución alcalina de estaño estanoso (por ejemplo, estanito de sodio) y de cloruro de paladio. Sin embargo, otras sales de metal noble pueden emplearse, por ejemplo cloruro de platino, así como sales de metales preciosos, tales como cloruro de plata y cloruro de oro y soluciones alcalinas de metales preciosos, tales como aurato de sodio, paladato de sodio, platinato de sodio. En un modo de realización preferido de la invención, la superficie de circonio oxidada se trata con una solución de Cuposit Catalyst 9F, producto de la Shipley Company of Newton, Mass. La superficie de óxido de circonio tratada puede ser enjuagada más completamente con agua y tratada con Cuposit Accelerator 19A, igualmente producto de la Shipley Company.

10

15

20

A continuación se enjuaga el recipiente de circonio, preferentemente utilizando agua desionizada, para eliminar del recipiente la solución de activación.

25

A continuación, puede realizarse utilizando procedimientos convencionales, el recubrimiento no eléctrico del recipiente de circonio revestido de óxido de circonio activado, por ejemplo, haciendo fluir uniformemente la solución de recubrimiento a través del recipiente sobre la superficie in-

30

terna del mismo para conseguir la formación uniforme de una ca
pa de metal sobre esta superficie interna. Aunque se prefieren
cobre y aleaciones de cobre, pueden también formarse una capa
de otros metales tales como níquel o hierro sobre las superfi
5 cies del óxido de circonio para conseguir resultados eficaces.

Para recubrimiento de cobre sin electricidad, puede
utilizarse un baño acuoso de la siguiente composición: 141,5
gramos de tartrato de sodio-potasio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 41,5
gramos de hidróxido de sodio (NaOH), 29 gramos de sulfato de
10 cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) más agua destilada para llegar a un litro.
Inmediatamente antes de la utilización, pueden añadirse al
baño 167 ml de una solución acuosa de formaldehído al 73%
(H_2DO). Se trata de una versión del baño de recubrimiento con
cobre de Fehlig bien conocido. Otras fórmulas patentadas con
15 sobre sin electricidad pueden ser utilizadas, por ejemplo
las que están identificadas como MacDermid 9038, Shpley CP47
y Sel-Rex CU510. El baño de recubrimiento se agita antes de
hacerlo pasar de manera uniforme sobre el artículo que ha de
ser recubierto. Las temperaturas de recubrimiento preferidas
20 están incluidas en la gama de aproximadamente 25 a 75°C. Este
procedimiento produce una adherencia de recubrimiento muy bue
na sustancialmente exenta de porosidad.

Para asegurar que el recipiente recubierto puede ser
utilizado a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustan-
25 cial de adherencia, el recipiente recubierto se desgasifica
en argón o bajo vacío a una temperatura de aproximadamente
149 a 204°C (300 a 400°F). Durante esta operación de desgasi-
ficación, la temperatura se eleva desde la temperatura ambien
te hasta la temperatura final a una velocidad de aproxima-
30 mente de 10 a 50°C por hora (de 50 a 122°F/hora).

5 Durante la formación de revestimiento de cobre sin electricidad sobre el artículo, se desprende una cantidad considerable de gas hidrógeno. El gas hidrógeno puede interferir con la operación de recubrimiento sin electricidad ya que tiene tendencia a adherirse a la pared del tubo, y se facilita preferentemente la eliminación del hidrógeno bombeando la solución de recubrimiento a través del tubo. Además, esta interferencia producida por el hidrógeno puede ser reducida si el tubo se recubre sin electricidad estando en posición vertical.

10 Para formar una capa de níquel sobre el circonio, se utiliza un baño acuoso de la siguiente composición: 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 ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 5 g/l de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y una cantidad suficiente de hidróxido de sodio (NaOH) para obtener un pH en la gama de 4 a 6. Otras fórmulas patentadas de revestimiento con níquel sin electricidad pueden ser utilizadas. El baño de recubrimiento se agita y se hace pasar de manera uniforme sobre el artículo que ha de ser revestido a la temperatura de aproximadamente 90 a 100°C (194 a 212°F) con una temperatura final de 95 ± 2°C. Este procedimiento produce una adherencia de revestimiento muy buena sin porosidad. Para asegurar que el artículo revestido podrá ser utilizado a temperaturas elevadas sin ninguna pérdida sustancial de adherencia, se utiliza el mismo procedimiento de desgasificación descrito más arriba para el cobre,

25 Pueden utilizarse composiciones de revestimiento sin electricidad con hierro bien conocidas para formar una capa de hierro sobre la superficie interna del recipiente de circo.

5 nio. Los recipientes tratados por el procedimiento según la presente invención, pueden hacerse de material a base de circonio procedentes directamente de operaciones de laminación o sometido previamente a una limpieza mecánica. (por ejemplo mediante chorro de granalla) o limpieza química, (por ejemplo ataque con ácido y/o alcalí).

10 Para que los expertos en la materia puedan entender más claramente la práctica de la invención, se dan los siguientes ejemplos a título ilustrativo y sin carácter limitativo.

Ejemplo 1

15 Un tubo de circaloy-2 de 92 cm de longitud ha sido rectificado en un torno Pilger a un diámetro externo de 12,4 mm y un diámetro interno de 10,7 mm, y a continuación se enjuagó en agua y abrigantado en una solución constituida por 80 partes en volumen de ácido nítrico, 2 partes en volumen de solución de ácido fluorhídrico y una cantidad suficiente de agua para obtener un litro. A continuación, se limpió el tubo con una solución al 20% en peso de ICC-1469 Alkaline
20 Cleaner en agua desionizada (comercializado por International Chemical Company) utilizando un depósito de limpieza ultrasónico de 1.200 vatios. A continuación se enjuagó el tubo con agua desionizada en circulación durante 5 minutos. Después se bombeó una solución de ataque químico constituida
25 por 15 gramos de bifluoruro de amonio y 0,5 ml de ácido sulfúrico en un litro de agua desionizada, a través del tubo a razón de 1 l/minuto durante un minuto. A continuación, se bombeó agua desionizada a través del tubo a razón de 2 l/minuto durante un minuto. El tubo se decapó haciendo pasar
30 tres bolas de algodón empapada de agua desionizada a través

5 del tubo utilizando algún comprimido. El tubo se enjuagó durante 5 minutos con agua desionizada. El tubo se sometió a tratamiento con vapor en autoclave a 400°C a una presión de 172.000 pascal (1,7 atmósferas) durante 14 horas. Después de enfriarse el tubo, se retiró del autoclave y se limpió de nuevo en la misma solución de la International Chemical Company ICC-1469 durante 5 minutos en el aparato de limpieza ultrasónico, después de lo cual se efectuó un enjuague de 5 minutos en agua desionizada.

10 A continuación, se activó el tubo bombeando inicialmente una solución de Cuposit Catalyst 9F (fabricado por la Shipley Company of Newton, Mass) a través del tubo a razón de 1 l/minuto durante 3 minutos, después de lo cual se efectuó un enjuague de tres minutos en agua desionizada. A continuación se bombeó una solución de Cuposit Accelerator 19 a
15 través del tubo durante 6 minutos a razón de aproximadamente 1 l/minuto, después de lo cual se efectuó un enjuague de 6 minutos en agua desionizada. A continuación, se formó una capa de revestimiento sobre el tubo bombeando durante dos horas a 60°C un baño de revestimiento Metex 9038, producto comercial fabricado por MacDermid Inc., de Waterford, Conn., a través del tubo. El baño de revestimiento se bombeó a través del tubo de muestra a razón de 1 l/minuto, y su temperatura se controló termostáticamente a 60°C aproximadamente. Se obtuvo así un encamisado compuesto constituido por un recipiente de circaloy-2 revestido en su superficie interna de una
25 capa de cobre de aproximadamente 10 micrones y de una capa límite intermedia de aproximadamente 0,7 micrón constituida por óxido de circonio sobre el substrato inicial de circaloy-2.
30 Este tubo compuesto se cargó a continuación utilizando técnica

cas standards con pastillas de óxido de uranio de 10,6 mm de diámetro y 10,4 mm de longitud, para producir un elemento de combustible nuclear adecuado para ser utilizado en el núcleo de un reactor nuclear.

5

Ejemplo 2.

10

15

20

25

30

Un tubo de circaloy-2 que había sido rectificado sobre un torno Pilger a un diámetro externo de 12,4 mm y 10,7 mm de diámetro interno se enjuagó en agua y se abriillartó utilizando la misma fórmula de solución de ácido nítrico-ácido fluorhídrico que en el ejemplo 1. A continuación, se limpió el tubo en la misma fórmula de solución de agua desionizada de ICC-1469 Alkaline Cleaner en el mismo depósito de limpieza ultrasónica. Se enjuagó el tubo con agua desionizada en circulación durante 5 minutos. El tubo se sometió a ataque químico estando inmerso en el depósito ultrasónico, bombeando a través del tubo una solución constituida por 15 gramos de bifluoruro de amonio y 0,5 ml de ácido sulfúrico en un litro de agua desionizada. El agente de ataque químico se bombeó a través del tubo a razón de 1 l/minuto durante un minuto aproximadamente. El tubo se retiró del depósito ultrasónico y se enjuagó con agua desionizada durante un minuto aproximadamente. El tubo se sometió a tratamiento en autoclave a 400°C a una presión de 172.000 pascal (1,7 atmósferas) durante 14 horas, y a continuación se retiró del autoclave y se limpió de nuevo en una solución de ICC-1469 durante 5 minutos en el depósito de limpieza ultrasónica. A continuación se efectuó un enjuague de 5 minutos en agua desionizada.

Se activó el tubo bombeando inicialmente a través de él una solución de Cuposit Catalyst 9F fabricado por la Shipley Company of Newton, Mass., a razón de 1 l/minuto duran

te 3 minutos y a continuación se enjuagó con agua desionizada durante 3 minutos. Una solución de Cuposit Accelerator 19A se bombeó a través del tubo durante 6 minutos a razón de aproximadamente 1 l/minuto, después de lo cual se efectuó un enjuague de 6 minutos del tubo con agua desionizada. A continuación, durante dos horas se formó una capa de revestimiento a 60° en un baño de revestimiento Metex 9038 fabricado por la MacDermid Inc. de Waterford, Conn. El baño de revestimiento se bombeó a través del tubo de muestra a razón de 1 l/minuto a partir de un recipiente dotado de control termostático. Se obtuvo así un tubo compuesto de circaloy-2 en el cual el circaloy tenía un revestimiento de una capa límite intermedia de óxido de circonio de aproximadamente 0,7 micrones de espesor y a continuación una capa de cobre de aproximadamente 10 micrones de espesor.

TRADUCCION DE LAS INSCRIPCIONES DE LA FIGURA

- A. - Recipiente de circonio
- B. - Limpiar recipiente de circonio
- C. - Atacar químicamente superficie interna de recipiente de circonio.
- D. - Enjuagar recipiente de circonio.
- E. - Retirar película de superficie atacada del recipiente de circonio.
- F. - Enjuagar recipiente de circonio
- G. - Oxidar superficie interna de recipiente de circonio
- H. - Enjuagar recipiente de circonio
- I. - Limpiar superficie interna de recipiente de circonio
- J. - Enjuagar recipiente de circonio
- K. - Activar superficie interna de recipiente de circonio
- L. - Enjuagar recipiente de circonio.

M. - Formar sin electricidad un revestimiento sobre la superficie interna de recipiente de circonio.

N. - Desgasificar el recipiente de circonio en atmósfera controlada.

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

REIVINDICACIONES

10 1. - Método para producir un recipiente de circonio o de aleación de circonio para combustible nuclear, siendo dicho recipiente resistente al agrietamiento y la fisuración por corrosión de fatiga, durante la utilización del reactor, estando caracterizado dicho método porque incluye las operaciones que consisten en:

15 (a) atacar químicamente la superficie interna de dicho recipiente,

(b) decapar la superficie atacada de dicho recipiente para eliminar solamente el material adherido de manera floja,

20 (c) oxidar la superficie interna de dicho recipiente para producir en él un revestimiento de óxido de circonio,

(d) limpiar la superficie oxidada de dicho recipiente para eliminar sustancialmente la totalidad de la materia extraña que puede llevar,

25 (e) activar la superficie oxidada de dicho recipiente para formar en él una capa metálica por un procedimiento no eléctrico, y

(f) poner en contacto la superficie activada de dicho recipiente con una solución de formación de capa metálica sin electricidad para depositar en ella una capa metálica.

30 2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado

porque el óxido de circonio está revestido sin electricidad con un metal que consiste en cobre, níquel o hierro.

5 3. - Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la superficie interna del recipiente se ataca químicamente tratándola con una solución de bifluoruro de amonio-ácido sulfúrico.

10 4. - Método según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la operación de oxidación se consigue calentando dicho recipiente a temperatura elevada mientras su superficie interna está en contacto con vapor.

5. - Método según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la operación de decapado se realiza mecánicamente poniendo en contacto la superficie interna del recipiente con un estropajo de algodón.

15 6. - Método según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la operación de decapado se realiza ultrasónicamente sumergiendo el recipiente en un líquido después de lo cual se aplica energía ultrasónica al recipiente de líquido.

20 7. - Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el líquido es agua desionizada.

8. - Método según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la operación de limpieza se consigue poniendo en contacto la superficie interna del recipiente con una solución de limpieza alcalina acuosa agitada..

25 9. - Método según la reivindicación 8, caracterizado porque la agitación se efectúa proyectando energía ultrasónica sobre el recipiente.

30 10. - Método según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la operación de activación se realiza poniendo en contacto la superficie interna de dicho recipiente con una

solución acuosa conteniendo cloruro de paladio, cloruro estano-
noso o ácido fluobórico y ácido oxálico.

11. - Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
5 METODO PARA PRODUCIR UN RECIPIENTE DE CIRCONIO O DE ALEACION
DE CIRCONIO PARA COMBUSTIBLE NUCLEAR.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintitres pági-
nas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 10 mayo 1.979

BERNARDO UNGRIA

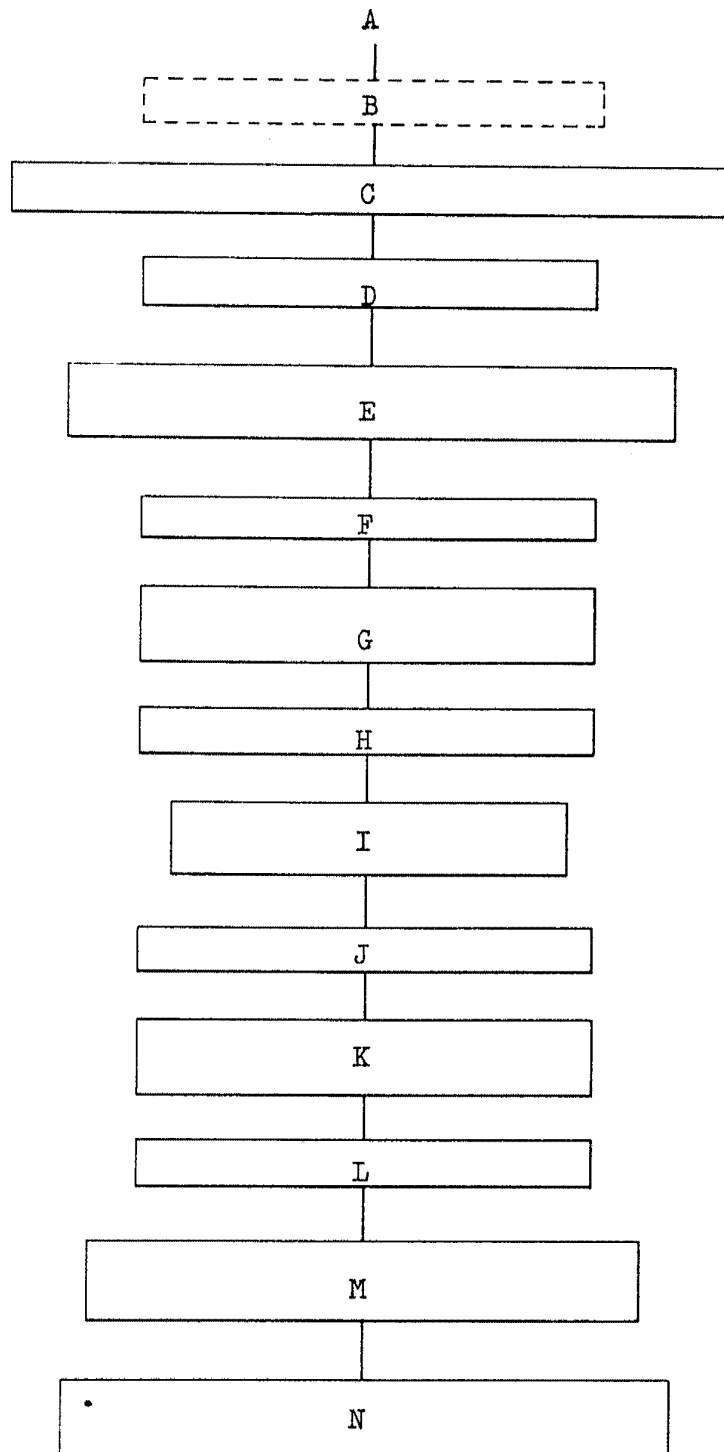
P.P.

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 10 mayo 1.979
BERNARDO UNGRIA
p.p.