



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 423 790

51 Int. Cl.:

**G21C 3/34** (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.05.2009 E 09755146 (9)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.06.2013 EP 2279273

(54) Título: Rejilla espaciadora

(30) Prioridad:

28.05.2008 SE 0801249

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.09.2013

(73) Titular/es:

WESTINGHOUSE ELECTRIC SWEDEN AB (100.0%) 721 63 Västerås, SE

(72) Inventor/es:

CALOTA, ELENA; HALLSTADIUS, LARS; DAHLBÄCK, MATS; ÖNNEBY, CARINA y HELMERSSON, BRITTA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

## **DESCRIPCIÓN**

Rejilla espaciadora.

10

15

40

#### Antecedentes de la invención y técnica anterior

La presente invención se refiere a una rejilla espaciadora final y lista para usar configurada para separar y mantener varillas de combustible nuclear en un reactor nuclear del tipo reactor de agua en ebullición (BWR) en posiciones predeterminadas unas respecto de otras.

Un reactor nuclear de agua en ebullición comprende un núcleo que tiene una pluralidad de elementos combustibles. Cada elemento combustible incluye una pluralidad de varillas de combustible y cada varilla de combustible comprende un combustible nuclear encerrado por un envainado. Las varillas de combustible están mantenidas en posiciones predeterminadas unas respecto de otras. Con la ayuda de un número de rejillas espaciadoras distribuidas axialmente, consistiendo cada rejilla espaciadora en una estructura de enrejado con un número de celdas a través de las cuales se extienden las varillas de combustible.

En el entorno del núcleo de un reactor nuclear de agua en ebullición se exige que los componentes posicionados en su interior. El entorno es altamente oxidante. Una rejilla espaciadora, por ejemplo, resiste las siguientes circunstancia: un flujo de vapor y agua de dos fases a una temperatura de aproximadamente 286°C, en el que el flujo del vapor es de 10 m/s y la presión es de 70 bares. Hay gotas de agua en el vapor y un contenido de oxígeno y contenido de peróxido de hidrógeno en el entorno de 0,4 ppm y 1 ppm, respectivamente. La rejilla espaciadora está también expuesta a fuerte radiación.

Las rejillas espaciadoras son a menudo producidas a partir de placas metálicas finas de aleaciones de circonio o aleaciones a base de Ni. Una aleación a base de Ni bien conocida se denomina X-750. La aleación X-750 se ha utilizado para rejillas espaciadoras de reactor de agua en ebullición con un éxito considerable durante más de 30 años. Un inconvenientes de las rejillas espaciadoras realizadas a partir de aleación X-750 es, sin embargo, que una tasa de corrosión relativamente alta en algunos reactores, debido al entorno específico descrito anteriormente, tiene como resultado una corrosión general de la superficie de rejilla espaciadora. La corrosión general de la rejilla espaciadora puede conducir a una liberación de <sup>58</sup>Co en el agua del reactor. <sup>58</sup>Co es un isotopo de Co y se deposita en superficies en el reactor nuclear. <sup>58</sup>Co se forma principalmente a través de la activación neutrónica de <sup>58</sup>Ni. Además, otro isotopo de Co, <sup>60</sup>Co, se forma por activación neutrónica del isotopo común <sup>59</sup>Co, Tanto <sup>58</sup>Co como <sup>60</sup>Co son isotopos radiactivos y la liberación de estos isotopos radiactivos en el agua de reactor da como resultado un mayor riesgo de exposición del personal que trabaja en la planta del reactor nuclear.

30 El término "aleación a base de Ni" significa en este contexto que el elemento principal en la aleación es Ni. Ningún otro elemento está presente en mayor cantidad. Una aleación a base de Ni tiene una matriz constituida por Ni con otros elementos tales como Cr y Fe en solución. Por tratamiento térmico de la aleación las denominadas partículas de fase secundaria γ' se pueden formar por cambios en solubilidad sólida por temperatura. La partículas finas de fase secundaria γ' previenen el movimiento de desplazamiento, o defectos en la matriz de la aleación, aumentado de este modo la fuerza mecánica del material. Las partículas de fase secundaria γ' en una aleación a base de Ni son normalmente Ni<sub>3</sub>(Ti, Al).

El documento JP-2004-251871 se refiere al problema de corrosión por efecto sombra en un reactor de agua en ebullición. El documento sugiere una combinación particular de un tubo de revestimiento de combustible que comprende una aleación de circonio particular y un miembro espaciador que comprende principalmente una aleación Ni y un revestimiento de óxido formado en ambas superficies o en una de las dos en cada uno del tubo de revestimiento y/o los miembros espaciadores.

El documento JP-05-164886 describe componentes para plantas de energía nuclear, tal como un resorte espaciador, un resorte helicoidal, un resorte de dedo o un fijador de canal. El documento sugiere el uso de una aleación tal como Inconel X-750 que está provisto de un revestimiento de óxido protector.

El documento JP-07-228963 describe un resorte para ser utilizado para un resorte espaciador, placa de control de fuga, et. Para un agregado de combustible de reactor de agua en ebullición. El resorte se produce a partir de una aleación de Inconel y tiene un revestimiento que comprende TiO<sub>2</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El documento JP 09-324233 A describe una aleación a base de Ni de alta resistencia establecida que tienen una resistencia mejorada contra fisuración por corrosión bajo tensión (SCC).La aleación está especialmente destinada a ser usada en componentes tales como resortes, pernos y pasadores en el interior del entorno de agua caliente a alta temperatura de un reactor nuclear de agua en ebullición o reactor nuclear de agua a presión. La aleación es similar a la aleación X-750. El documento JP-09-324233 A establece, sin embargo, una mayor cantidad de Fe en comparación con la aleación X-750. Aumentando la cantidad de Fe,el documento JP-09-324233 A establece que se obtiene una resistencia SCC mejorada.

La fisuración por corrosión bajo tensión de un metal se produce debido a una tensión de tracción constante el metal en un entorno corrosivo, especialmente a temperaturas elevadas. La corrosión bajo tensión normalmente deja la mayoría de la superficie de un componente sin atacar, pero se realiza en las posiciones que están expuestas a la tensión de tracción constante. Se forman finas fisuras en el material y la fisuración puede conducir a un fallo repentino no esperado del metal. Resortes, pernos y pasadores en el interior del entorno de agua caliente a alta temperatura de un rector nuclear de agua en ebullición o un reactor nuclear de agua a presión son, como se describe en el documento JP-09-324233 A, ejemplos de componentes que están sometidos a SCC.

En el núcleo de un reactor nuclear de agua en ebullición se puede producir corrosión general, lo cual puede dar como resultado una liberación no deseada de isótopos Co radiactivos como se ha descrito anteriormente. La corrosión general es un problema particular en el núcleo del reactor debido a las condiciones particulares que existen en él. La corrosión general se produce sobre toda la superficie de un componente, caracterizándose la corrosión por un ataque uniforme. Puesto que una rejilla espaciadora está posicionada dentro del núcleo del reactor, está sometido en particular a corrosión general.

Como se ha mencionado anteriormente, un inconveniente de las rejillas espaciadoras fabricadas de aleación de X-750 es que la tasa de corrosión relativamente alta en algunos reactores conduce a corrosión general en la superficie de la rejilla espaciadora. Por lo tanto, hay un deseo de mejorar la resistencia a la corrosión de la rejilla espaciadora.

#### Sumario de la invención

10

20

25

30

35

50

Un objeto de la presente invención es mejorar la resistencia a la corrosión de una rejilla espaciadora en un reactor nuclear de agua en ebullición y, de este modo, reducir los problemas de corrosión personal como se ha descrito anteriormente, dando como resultando niveles de liberación inferiores de isotopos Co radioactivos en el agua de reactor. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir una rejilla espaciadora con resistencia mejorada a la corrosión.

El primer objeto se obtiene con la rejilla espaciadora final, que se define en la reivindicación 1.

La expresión "estructura de rejilla espaciadora" está en este contexto destinada a describir un cuadro de enrejado metálico que está formado como una rejilla espaciador pero que no ha experimentado todavía un tratamiento térmico final. Asimismo, la expresión "rejilla espaciadora final, está en este contexto destinado a describir una estructura de rejilla espaciadora tratada térmicamente, lista para usar.

La rejilla espaciadora final según la invención está fabricada en una aleación a base de Ni similar a la aleación X-750. La presente aleación a base de Ni no contiene, sin embargo, una mayor cantidad de Fe. El revestimiento de óxido exterior según la técnica anterior comprende normalmente una capa exterior de un óxido rico en Ni. Este óxido rico en Ni comprende sustancialmente un óxido de Ni puro pero también una pequeña cantidad de un óxido mezclado de Ni-Fe. Se ha encontrado que con la aleación usada para la presente invención es más fácil obtener el óxido mezclado de Ni-Fe durante un tratamiento térmico final. La razón para ello es debido a la composición de aleación específica usada, que comprende una mayor cantidad de Fe. El óxido mezclado de Ni-Fe ha mostrado ser más resistente a la corrosión que el óxido de Ni puro, y se ha encontrado que la rejilla espaciadora final según la presente invención tiene una resistencia a la corrosión mejorada. En particular, tiene una resistencia mejorada a la corrosión general en el entorno específico que existe en el núcleo de un reactor nuclear de agua en ebullición.

Cabe señalar que si no se establece otra cosa, "porcentaje" se refiere siempre a porcentaje en peso en este documento.

40 Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Ni en una cantidad de no más del 50%, más preferiblemente más del 60%. Ni es un elemento formador de matriz y participa en la formación de partículas de fase secundaria γ' (Ni<sub>3</sub>(Ti,Al)) sustituyendo una cantidad menor de Ni. Fe es también un componente necesario en la capa de óxido mezclado de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, una capa de óxido que proporciona resistencia a la corrosión.

Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Cr en una cantidad del 14-21%, más preferiblemente del 14-17%.

45 Cr proporciona resistencia a la corrosión a través de la formación de óxido de cromo durante la preoxidación y también por la formación de una película pasiva durante la corrosión. Un contenido de Cr demasiado alto da como resultado mayores riesgos de formación de fases de fragilización.

Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Fe en una cantidad del 12-23%, más preferiblemente del 15-19%. Fe es un elemento formador de matriz y puede participar en la formación de partículas de fase secundaria  $\gamma$  (Ni<sub>3</sub>(Ti,Al)) sustituyendo una cantidad menor de Ni. Fe es también un componente necesario en la capa de óxido mezclado de Ni-Fe que proporciona resistencia la corrosión, como se ha descrito anteriormente. Un contenido de Fe relativamente alto es necesario para formar una capa de óxido exterior que está compuesta predominantemente por NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Preferiblemente, la aleación a base de ni contiene Ti en una cantidad del 1,5-3%, más preferiblemente del 1,75-2,75%. Ti es un elemento necesario para la formación de partículas de fase secundaria  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>(Ti,Al)), que son necesarias para obtener una resistencia mecánica suficiente en la condición tratada térmicamente. Un contenido de Ti demasiado alto interferirá con la formación del revestimiento de óxido exterior y dará también como resultado una mayor tendencia al sobreenvejecimiento de  $\gamma'$ , lo cual causa una resistencia mecánica reducida. Además, un aumento en el contenido de Ti aumenta la temperatura de disolución para  $\gamma'$ , lo cual aumenta el riesgo de formación de durante el procesado de aleación, que conduce a su vez al riesgo de la formación de fisuración durante el trabajo en caliente o en frío de la aleación.

Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Al en una cantidad del 0,5-1,5%, más preferiblemente del 0,4-1,0%. Al es un elemento necesario para la formación de partículas de fase secundaria *γ* '(Ni<sub>3</sub>(Ti,Al)), las cuales son necesarias para obtener una resistencia mecánica suficiente en la condición tratada térmicamente. Un contenido de Al demasiado alto dará también como resultado una mayor tendencia al sobreenvejecimiento de *γ*', lo cual causa una resistencia mecánica reducida. Además, un aumento en el contenido de Al aumenta la temperatura de disolución para *γ*', lo cual aumenta el riesgo de formación *γ*' de durante el procesado de aleación como se ha descrito anteriormente.

Preferiblemente la aleación a base de Ni contiene Co solo en una cantidad del 0,0001-0,01%, más preferiblemente del 0,0001-0,0050%. Co es un contaminante evitable en un metal Ni. El isótopo común <sup>59</sup>Co forma <sup>60</sup>co bajo irradiación neutrónica. La formación de <sup>60</sup>Co es un grave problema en la operación de las plantas nucleares y en el manejo del combustible nuclear usado. Por lo tanto, la cantidad de Co en la aleación debería estar controlada y mantenerse baja.

20

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene C en una cantidad de al menos el 0,001%. Preferiblemente, la cantidad de C es del 0,001-0,0050%. C es un contaminante evitable en la aleación a base de Ni. Un contenido de C demasiado alto da como resultado una mayor sensibilidad a corrosión intergranular.

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene N en una cantidad de al menos el 0,001%. Preferiblemente, la cantidad de N es del 0,001-0,03%. N es un contaminante evitable en la aleación a base de N. Un contenido de N demasiado alto da como resultado un mayor riesgo de precipitación de fragilización de nitruros, por ejemplo AIN. Un contenido de N demasiado alto en el material fundido da también como resultado la formación de precipitados voluminosos de TiN que son indeseables en el material de banda fina usado en la producción de espaciador.

Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Nb en una cantidad del 0,001-1,5%, más preferiblemente del 0,7-1,2%. Nb forma partículas de refuerzo durante el tratamiento térmico, y contribuye por lo tanto a la resistencia mecánica de la aleación. Nb también tiene un efecto de refuerzo de solución. Un contenido de Nb demasiado alto da como resultado una pérdida de ductilidad en caliente y una mayor tendencia a la segregación de elementos de aleación durante la fundición.

Preferiblemente, la aleación a base de Ni contiene Ta en una cantidad del 0,001-0,03%. Las propiedades de Ta son similares a las de Nb.

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene Si en una cantidad de al menos el 0,01%. Preferiblemente, la cantidad de Si es del 0,01-0.5%.

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene Mn en una cantidad de al menos el 0,01%. Preferiblemente, la cantidad de Mn es del 0,01-1,0%.

40 Si y Mn son ejemplos de aditivos usados en el procesado de fusión y la fundición. Estos aditivos se encuentran siempre en la aleación. Para evitar el riesgo de la formación de precipitados de fragilización o de alguna otra manera afectar negativamente a la aleación, el contenido de Si y Mn no debería ser demasiado alto.

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene S en una cantidad de al menos el 0,001%. Preferiblemente, la cantidad de Si es del 0,001-0,02%, más preferiblemente el 0,001-0,02%.

Normalmente la aleación a base de N contiene P en una cantidad de al menos el 0,001%. Preferiblemente, la cantidad de P es del 0,001-0,05%, más preferiblemente del 0,001-0,02%.

S y P son impurezas inevitables y su presencia puede dar como resultado una ductilidad en caliente reducida durante la producción.

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene Cu en una cantidad de al menos 0,01%. Preferentemente, la cantidad de Cu es de 0,01-0,5%. El Cu es un contaminante típicamente presente en las aleaciones a base de Ni y

Fe.

10

Normalmente, la aleación a base de Ni contiene Mo y W en una cantidad total de al menos el 0,001%. Preferiblemente, la cantidad de Mo+W es del 0,001-1,0%, más preferiblemente del 0,001-2,0%. Mo y W son elementos de refuerzo de solución sólida. No están exentos de tener cualquier efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión y solo efectos marginales sobre la resistencia mecánica.

La aleación a base de Ni puede contener, además, una cantidad total de no más del 2,0% de uno o más elementos elegidos en el grupo consistente en todos los elementos excepto para los elementos indicados en la tabla anterior. Preferiblemente, la cantidad total de tales elementos es inferior al 1,0%, más preferiblemente inferior al 0,5%, incluso más preferiblemente inferior al 0,1%, y más preferiblemente inferior al 0,05%. Tales elementos pueden, por ejemplo, ser Ca, Mg y Ce, los cuales son ejemplos de elementos formadores de inclusión usados en la desoxidación o desulfurización del material fundido. Si Ca, Mg y Ce están presentes en la aleación a base de ni, la aleación contiene preferiblemente una cantidad total de estos elementos del 0,001-0,05%.

Según una realización de la invención, con referencia a las cantidades de cada elemento mencionado anteriormente, la aleación a base de Ni consiste en lo siguiente:

15	Elemento Ni	% en peso >50.0
	Cr	14,0-21,0
	Fe	12,0-23,0
	Ti	1,50-3,0
20	Al	0,50-1,50
	Co	0,0001-0,010
	C	0,001-0,050
	N	0,001-0,030
	Nb	0,001-1,50
25	Та	0,001-0,030
	Si	0,01-0,50
	Mn	0,01-1,0
	S	0,001-0,020
	P	0,001-0,050
30	Cu	0,01-0,50
	Mo+W	0,001-1,0
	La cantidad total de uno o más de los elementos	0-1,0
	del grupo que consiste en todos los elementos	
	salvo para los elementos indicados en la tabla	
35	anterior.	

Según una realización adicional de la invención, con referencia a las cantidades de cada elemento mencionado anteriormente, la aleación a base de Ni consiste en lo siguiente

	Elemento	% en peso
	Ni	>60,0
40	Cr	14,0-17,0
	Fe	15,0-19,0
	Ti	1,750-2,750
	Al	0,40-1,0
	Co	0,0001-0,0050
45	C	0,001-0,050
	N	0,001-0,030
	Nb	0,70-1,20
	Та	0,001-0,030
	Si	0,01-0,50
50	Mn	0,01-1,0
	S	0,001-0,010
	P	0,001-0,020
	Cu	0,01-0,50
	Mo+W	0,001-0,20
55	La cantidad total de uno o más de los elementos del grupo que consiste en todos los elementos salvo para los elementos indicados en la tabla anterior.	0-0,50

Según una realización, dicha aleación en la rejilla espaciadora final comprende una cantidad sustancial de partículas de fase secundaria  $\gamma'$  de manera que la rejilla espaciadora final tenga una resistencia mecánica suficiente. Las partículas de fase secundaria  $\gamma'$  previenen el movimiento de desplazamientos o defectos, en la matriz de la aleación, aumentando de este modo la resistencia mecánica del material, como sea mencionado anteriormente.

5 Preferiblemente, la fracción molar de partículas de fase secundaria γ' en dicha aleación en la rejilla espaciadora final es del 5-25%.

Según una realización adicional, dicho revestimiento exterior tiene un espesor de 50-1000 nm. El revestimiento de óxido exterior no debería ser demasiado espesor ya que puede conducir a la fisuración del material.

Según la invención, el revestimiento de óxido exterior comprende una primera capa de óxido interior de una primera composición y una segunda capa de óxido exterior de una segunda composición diferente de la primera composición. Preferiblemente, la segunda capa de óxido exterior está formada en la superficie de la primera capa de óxido interior. Preferiblemente, la primera capa de óxido interior está formada directamente en la superficie de la aleación de la que está realizada la estructura de rejilla espaciadora.

Según la invención, la primera capa de óxido interior consiste principalmente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la segunda capa de óxido exterior consiste principalmente en NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La expresión "principalmente" significa en este contexto que las capas consisten en al menos el 50% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al menos el 50% de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aminora la difusión de cationes metálicos y por lo tanto reduce la oxidación total. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protege la rejilla espaciadora final contra la corrosión en el entorno especial dentro del elemento combustible.

Según una realización adicional, la primera capa de óxido interior tiene un espesor de 50-200 nm, preferiblemente alrededor de 150 nm, y la segunda capa de óxido exterior tiene un espesor de 20-80 nm, preferiblemente alrededor de 50 nm.

El segundo objeto de la invención se obtiene con un procedimiento definido en la reivindicación 12.

Preferiblemente, dicha atmósfera oxidante comprende vapor de agua y aire.

Preferiblemente, dicho tratamiento térmico de la estructura de rejilla espaciadora es tal que se forman partículas de fase secundaria y' endicha aleación, obteniendo de este modo propiedades mecánicas mejoradas de la rejilla espaciadora final. Como se ha indicado anteriores, durante la formación de y', se debería evitar el procesado de aleación debería. Sin embargo, la presencia de partículas de fase secundaria y' es importante para las propiedades de la rejilla espaciadora final. Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención se realiza preferiblemente de manera que ninguna partícula de fase secundaria y' (o al menos ninguna cantidad sustancial de tales partículas) se forman durante el procesado de aleación. En su lugar, el procedimiento se realiza de manera que esencialmente todas las partículas de fase secundaria y' se forman durante el tratamiento térmico final, es decir durante el tratamiento térmico de la estructura de rejilla espaciadora.

El procedimiento de tratamiento térmico descrito anteriormente proporciona excelentes propiedades mecánicas y produce un revestimiento de óxido exterior, dicho revestimiento proporciona una excelente protección de la rejilla espaciadora final contra la corrosión general en el núcleo del reactor nuclear de agua en ebullición.

#### Descripción breve de los dibujos

35

45

La figura 1 muestra esquemáticamente una rejilla espaciadora final según la invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo para el procedimiento de fabricación de una rejilla espaciadora final según un ejemplo de la presente invención.

#### 40 Descripción de ejemplos de la invención

Se proporciona un ejemplo de una composición de una aleación a base de Ni usada para realizar la rejilla espaciadora final según la invención en la siguiente Tabla. Además de los elementos especificados en la tabla, la aleación puede contener, además, pequeñas cantidades de impurezas a un nivel que es normalmente aceptado para su uso como rejillas espaciadoras en reactores nucleares. La aleación a base de Ni es apropiada para la fabricación de una rejilla espaciadora final según el procedimiento descrito anteriormente.

#### **Ejemplo**

25

30

45

50

	Elemento	% en peso
	Ni	61,7
	Cr	16,1
5	Fe	17,6
	Ti	2,2
	Al	0,50
	Co	< 0.005
	С	0,007
10	N	0,01
	Nb+Ta	0,86
	Та	<0,03
	Si	0,39
	Mn	0,56
15	S	0,002
	Р	0,004
	Cu	<0,01
	Ca+Mg+Ce	0,01
	Mo+W	<0,01
20		,

Ahora se describirá una realización de una rejilla espaciadora final según la invención con referencia a la figura 1. La rejilla espaciadora final comprende un enrejado metálico. El enrejado metálico es una estructura metálica fina que comprende un número de celdas uniformes 10. Cada celda 10 está configurada para encerrar y mantener una varilla de combustible en una posición predeterminada. Cuando se usa la rejilla espaciadora final en un reactor nuclear de agua en ebullición, las varillas de combustible se extienden a través de las celdas 10 en una dirección sustancialmente vertical.

Las rejillas espaciadoras finales según la invención pueden disponerse dentro de elementos de combustible de un reactor nuclear de agua en ebullición. Cada elemento de combustible incluye una pluralidad de varillas de combustible y cada varilla de combustible comprende combustible nuclear encerrado por un revestimiento. Un número de rejillas espaciadora finales según la invención mantienen las varillas de combustible en posición. Las varillas espaciadoras finales están distribuidas axialmente a lo largo de cada elemento de combustible. Las rejillas espaciadoras finales según esta realización mostrada se pueden agrupar en conjuntos de 4 al mismo nivel en el conjunto de combustible. Sin embargo, la presente invención se aplica también a rejillas espaciadoras de otros diseños.

La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra el procedimiento de fabricación de una rejilla espaciadora final según un ejemplo de la presente invención. En una primera etapa se obtiene una aleación a base de Ni de una manera conocida para el experto en la técnica. Se proporciona un ejemplo de una aleación a base de Ni según la invención en la tabla anterior. El tocho de aleación experimenta un número de etapas de trabajo, que incluye tratamientos térmicos y laminación, de una manera conocida para el experto en la técnica, de manera que se obtiene una placa metálica final. La placa metálica fina se corta y se forma en piezas para una rejilla espaciadora y las piezas reciben un tratamiento de superficie por ejemplo decapando la superficie metálica. Las piezas se sueldan juntas de manera que obtiene una estructura de rejilla espaciadora. Se limpia la estructura de rejilla espaciadora.

Finalmente la estructura de rejilla espaciadora según el presente ejemplo recibe tratamiento térmico a una temperatura de 705°C durante 20 horas en una atmósfera oxidante que comprende vapor de agua y aire, obteniendo la rejilla espaciadora final. El tratamiento térmico es tal que se forman una primera capa de óxido interior con un espesor de aproximadamente 150 nm y una segunda capa de óxido exterior con un espesor de aproximadamente 50 nm en la superficie de la estructura de rejilla espaciadora. La primera capa de óxido interior comprende sustancialmente Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se forma directamente en la superficie de la estructura de rejilla espaciadora. La segunda capa de óxido exterior comprende sustancialmente NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se forma en la superficie de la primera capa de óxido interior. El tratamiento térmico es también tal que las partículas de fase secundaria γ' se forman en la aleación en una fracción molar del 11%. De este modo, se obtienen propiedades mecánicas mejoradas de la rejilla espaciadora.

La presente invención no se limita a la realización descrita sino que se puede variar y modificar dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

## **REIVINDICACIONES**

- 1.- Una rejilla espaciadora final lista para usar configurada para separar y mantener varillas de combustible nuclear en un reactor nuclear del tipo de reactor de agua en ebullición en posiciones predeterminadas unas respecto de otras, en la que la rejilla espaciadora final comprende:
  - i) una estructura de rejilla espaciadora realizada en una aleación que se ha formado y ensamblado de manera que constituya una rejilla espaciadora, y
  - ii) un revestimiento de óxido exterior sobre la superficie de la estructura de rejilla espaciadora,

en la que dicha aleación a base de Ni consiste en lo siguiente

10	Elemento	% en peso
	Ni	>45,0
	Cr	13,0-26,0
	Fe	10,0-30,0
	Ti	1,0-4,0
15	Al	0,30-2,0
	Co	0-0,040
	С	0-0,10
	N	0-0,10
	Nb+Ta	0,20-2,0
20	Si	0-2,0
	Mn	0-2,0
	S	0-0,050
	P	0-0,10
	Cu	0-2,0
25	Mo+W	0-3,0
	La cantidad total de uno o más de los elementos del grupo que consiste en todos los elementos salvo para los elementos indicados en la tabla	0-2,0

- 30 en la que dicho revestimiento de óxido exterior comprende una primera capa interna de óxido de una primera composición y una segunda capa externa de óxido de una segunda composición diferente de la primera composición, en la que la primera capa de óxido interna consiste principalmente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la segunda capa de óxido externa consiste principalmente en NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.,
- 2.- Una rejilla espaciadora final según la reivindicación 1, en la que la cantidad de Fe en dicha aleación es del 12,023,0% en peso.
  - 3.- Una rejilla espaciadora final según la reivindicación 2, en la que la cantidad de Fe en dicha aleación es del 15,0-19,0% en peso.
  - 4.- Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** la cantidad de Co en dicha aleación es < 0,010%.
- 40 5.- Una rejilla espaciadora final según la reivindicación 4, en la que la cantidad de Co endicha aleación de <0,0050% en peso.</p>
  - 6.- Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** dicha rejilla espaciadora final comprende una cantidad sustancia de partículas de fase secundaria y' de manera que la rejilla espaciadora final tenga una resistencia mecánica suficiente.
- 45 7.- Una rejilla espaciadora final según la reivindicación 6, **en la que** la fracción molar de partículas de fase secundaria y'endicha aleación en la rejilla espaciadora final es del 5-25%.
  - 8.- Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** dicho revestimiento de óxido exterior tiene un espesor de 50-1000 nm.

## ES 2 423 790 T3

- 9.- Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** la primera capa de óxido interior tiene un espesor de 50-200 nm y la segunda capa de óxido exterior tiene un espesor de 20-80 nm.
- 10. Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** dicha aleación es una aleación a base de N que consiste en lo siguiente

5	Elemento	% en peso
	Ni	>50,0
	Cr	14,0-21,0
	Fe	12,0-23,0
	Ti	1,50-3,0
10	Al	0,50-1,50
	Co	0,0001-0,010
	C	0,001-0,050
	N	0,001-0,030
	Nb	0,001-1,50
15	Та	0,001-0,030
	Si	0,01-0,50
	Mn	0,01-1,0
	S	0,001-0,020
	P	0,001-0,050
20	Cu	0,01-0,50
	Mo+W	0,001-1,0
	La cantidad total de uno o más de los elementos	0-1,0
	del grupo que consiste en todos los elementos	
	salvo para los elementos indicados en la tabla	
25	anterior.	

11.- Una rejilla espaciadora final según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en la que** dicha aleación es una aleación a base de Ni que consiste en lo siguiente:

Ni	>60,0
Cr	14,0-17,0
Fe	15,0-19,0
Ti	1,750-2,750
Al	0,40-1,0
Co	0,0001-0,0050
C	0,001-0,050
N	0,001-0,030
Nb	0,70-1,20
Та	0,001-0,030
Si	0,01-0,50
Mn	0,01-1,0
S	0,001-0,010
P	0,001-0,020
Cu	0,01-0,50
Mo+W	0,001-0,20
La cantidad total de uno o más de los elementos	0-0,50
del grupo que consiste en todos los elementos	
salvo para los elementos indicados en la tabla	
anterior.	
	Cr Fe Ti Al Co C C N Nb Ta Si Mn S P Cu Mo+W La cantidad total de uno o más de los elementos del grupo que consiste en todos los elementos salvo para los elementos indicados en la tabla

12.- Un procedimiento de fabricación de la rejilla espaciadora final lista para usar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **en el que** el procedimiento comprende las etapas de:

producir dicha aleación y formar y ensamblar la aleación de manera que se obtenga dicha estructura de rejilla espaciadora,

someter a tratamiento térmico la estructura de rejilla espaciadora a una temperatura de 650-750°C durante 5-23 horas, siendo realizado el tratamiento térmico en una atmósfera oxidante, en el que el tratamiento térmico es tal que se forma un revestimiento de óxido exterior en la superficie de la estructura de rejilla espaciadora, obteniendo de este modo la rejilla espaciadora final lista para usar, en el que dicho tratamiento térmico de la estructura de rejilla espaciadora es tal que se forman una primera y una segunda capas de óxido como se define en la reivindicación 1.

60

55

# ES 2 423 790 T3

- 13.- Un procedimiento de fabricación de la rejilla espaciadora final lista para usar según la reivindicación 12, **en el que** dicho tratamiento térmico de la estructura de rejilla espaciadora es tal que se forman una primera y segunda capas de óxido como se define en la reivindicación 9.
- 14.- Un procedimiento de fabricación de la rejilla espaciadora final lista para usar según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, **en el que** dicha atmósfera oxidante comprende vapor de agua y aire.
- 15.- Un procedimiento de fabricación de la rejilla espaciadora final lista para usar según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que dicho tratamiento térmico de la estructura de rejilla espaciadora es tal que se forman partículas de fase secundaria γ' en dicha aleación, obteniéndose de este modo propiedades mecánicas mejoradas de la rejilla espaciadora final.

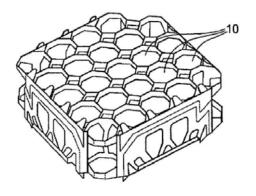


Fig. 1

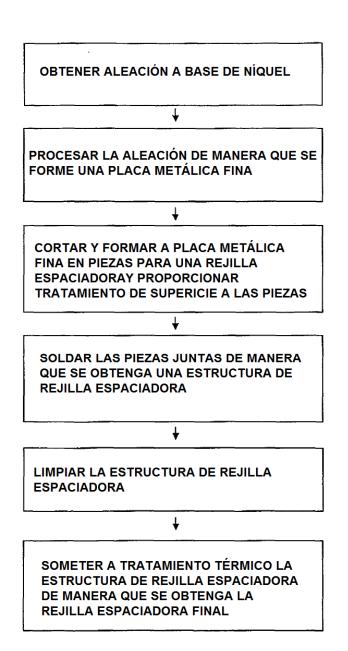


Fig. 2