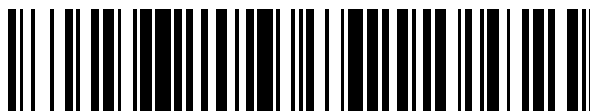


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 366**

51 Int. Cl.:

C22C 16/00 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

G21C 3/07 (2006.01)

G21C 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2014 PCT/US2014/064644**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15073328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014 E 14824597 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3068916**

54 Título: **Revestimiento para barras de combustible nuclear que incluye una capa de nanomaterial metálico**

30 Prioridad:

13.11.2013 US 201314079221

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

04.02.2019

73 Titular/es:

**FRAMATOME INC. (100.0%)
3315 Old Forest Road
Lynchburg, VA 24501, US**

72 Inventor/es:

**POP, MIHAI, G.M.;
LOCKAMON, BRIAN;
LAMANNA, LAURENCE y
GARNER, GARRY**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 698 366 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento para barras de combustible nuclear que incluye una capa de nanomaterial metálico

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere en general a reactores nucleares y, más concretamente, a un revestimiento para barras de combustible nuclear.

ANTECEDENTES

- 10 **[0002]** Se distingue por reparar los tubos degradados del generador de vapor mediante un procedimiento llamado recubrimiento electrolítico, el cual implica depositar electroquímicamente un níquel granulado ultrafino sobre la superficie interna de los tubos degradados del generador de vapor.

- 15 **[0003]** Un ejemplo de recubrimiento electrolítico es descrito en el documento US 5.352.266, el cual describe un procedimiento para producir níquel nanocristalino con un tamaño de grano de menos de 11 nanómetros.

- 20 **[0004]** La publicación US 2010/0269960 describe un procedimiento para procesar un componente de aleación de circonio o hafnio mediante la nanoestructuración de una capa superficial del componente con el fin de conferir a la aleación, de grosor superior a por lo menos 5 micrómetros (μm), un tamaño de grano que es menor o igual a 100 nanómetros (nm).

- 25 El documento de Michael Corradini *Rendimiento mejorado del revestimiento de un LWR mediante técnica EPD de modificación de superficie* describe un procedimiento para depositar una capa de nanomaterial sobre circonio, siendo obtenida la capa de nanomaterial mediante deposición electroforética de nanopartículas puras de titanio, alúmina o zirconia; además, el revestimiento debe tener un grosor comprendido entre 3 y 5 μm , por razones que incluyen efectos de aislamiento térmico, reproducibilidad y unión del material, y el grosor medido de la capa de nanomaterial está comprendido entre 4 y 6 nm.

- 30 La publicación US 2013/251087 describe un revestimiento para barras de combustible que comprende, en su superficie, una capa modificada obtenida por deposición de átomos de, por lo menos, un elemento no metálico sobre la superficie del revestimiento, en particular a través de deposición electroquímica.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

- 35 **[0005]** Según la invención, se proporciona un revestimiento para barras de combustible nuclear según la reivindicación 1 y un procedimiento de fabricación de un revestimiento para barras de combustible nuclear según la reivindicación 10.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 40 **[0006]** La presente invención se describe a continuación mediante referencia a los siguientes dibujos, en los cuales:

la figura 1 muestra esquemáticamente un reactor nuclear de una central nuclear;

- 45 la figura 2a muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible nuclear que incluye un revestimiento formado de acuerdo con una realización de la presente invención;

la figura 2b muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible nuclear que incluye un revestimiento formado de acuerdo con otra realización de la presente invención;

- 50 la figura 2c muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible nuclear que incluye un revestimiento formado de acuerdo con otra realización más de la presente invención; y

- 55 la figura 3 muestra una vista en sección transversal de una parte de una capa de nanomaterial formada sobre un revestimiento de base de un revestimiento para barras de combustible nuclear formado de acuerdo con una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- [0007]** La industria nuclear se ha esforzado en diseñar y producir combustible nuclear con mayor tolerancia a

los accidentes. Tales combustibles tolerarían la pérdida de refrigeración activa en el núcleo del reactor durante largos períodos de tiempo, mientras que se mantiene o mejora el rendimiento del combustible nuclear durante el funcionamiento normal. Si bien las técnicas de deposición electroquímica, como el recubrimiento electrolítico, han sido utilizadas para aplicar nanopartículas para reparar los tubos del generador de vapor durante más de una década, la deposición electroquímica de nanopartículas sobre un revestimiento de base no se ha utilizado o mencionado en lo que respecta al tratamiento del revestimiento para barras de combustible nuclear, y la deposición electroquímica de nanopartículas en un revestimiento de base no se ha utilizado o mencionado para fabricar revestimientos para barras de combustible nuclear.

10 **[0008]** En la producción de revestimiento para barras de combustible nuclear, el oxígeno (O) y elementos de aleación tales como, por ejemplo, el estaño (Sn), el hierro (Fe), el cromo (Cr), el níquel (Ni), el niobio (Nb), el azufre (S) se añaden para formar aleaciones de circonio con las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión necesarias. Sn, O, S y Nb (parcialmente) poseen una alta solubilidad en circonio y se añaden como elementos de refuerzo de la solución sólida, siendo Sn también beneficioso contra la corrosión. Los otros elementos de aleación, por ejemplo Fe, Cr, Ni, la parte de Nb que no está en solución sólida, están en forma de precipitados y se añaden para incrementar la resistencia a la corrosión en agua y vapor a alta temperatura, hasta 400 °C, con o sin irradiación. El tubo de revestimiento a base de circonio puede estar en estado recristalizado, en un estado de endurecimiento en frío y liberado de tensiones o en un estado intermedio, es decir, parcialmente recristalizado. El tamaño medio de grano del tubo de revestimiento recristalizado es igual al del micrograno de tamaño nº 7 de la ASTM o más fino cuando se determina según los métodos de prueba E112, es decir, normalmente entre 1 y 45 micrómetros. El tubo de revestimiento liberado de tensiones contiene dislocaciones y granos deformados alargados dispuestos en una estructura heterogénea. En la dirección no alargada, el tamaño de grano es similar al de un material recristalizado. A lo largo de la memoria descriptiva, el término tamaño de grano corresponde al tamaño de grano para los tubos de revestimiento recristalizados y al tamaño de grano en la dirección no alargada para los tubos de revestimiento liberados de tensiones.

30 **[0009]** El tubo de revestimiento a base de circonio se obtiene, por ejemplo, por extrusión de tocho con posterior trabajo en frío con recocidos intermedios hasta que se alcanzan las dimensiones finales. Otros tratamientos mecánicos de la superficie, procedimientos consecutivos de calentamiento y enfriamiento o de conformación del grano del material de superficie pueden aplicarse al revestimiento para lograr una mejor resistencia a varios tipos de corrosión por agua o vapor del sistema de refrigeración del reactor que pueden surgir dependiendo de las condiciones de uso de la aleación, como por ejemplo la corrosión nodular, la corrosión generalizada, la corrosión galvánica, y mayores propiedades mecánicas como, por ejemplo, la resistencia a la deformación por fluencia lenta, a la fricción y al desgaste.

35 **[0010]** El presente revestimiento de última tecnología para barras de combustible nuclear, es decir, revestimiento «estándar» hecho de aleación a base de circonio, tiene generalmente un tamaño medio de grano tal como se definió anteriormente. En comparación con el revestimiento estándar, una reducción del tamaño de grano debida a que el revestimiento tenga una capa de nanomaterial en el revestimiento de base puede prevenir la oxidación y la hidruración, ya que los intersticios más pequeños entre las nanopartículas impiden 1) el avance tanto del oxígeno como de la micropenetración de fluidos en las capas más profundas del revestimiento y 2) la penetración del hidrógeno en las capas más profundas del revestimiento.

45 **[0011]** Aunque se han propuesto tratamientos de superficie como la nanoestructuración del revestimiento estándar para combustible nuclear para reducir el tamaño de grano en la superficie del revestimiento de manera que los elementos se esparzan entre los granos, no se ha considerado el depósito de nanopartículas de metal o cerámica en el revestimiento estándar para aumentar la resistencia a la degradación. Si bien la nanoestructuración del revestimiento estándar da como resultado una distribución de Gauss de los tamaños de grano, la deposición de nanopartículas de metal o cerámica sobre el revestimiento estándar puede conseguir tamaños de grano más uniformes. La deposición de nanopartículas de metal o cerámica también se puede aplicar de manera más predecible y reproducible que la nanoestructuración para generar las propiedades estructurales deseadas, dando como resultado enlaces más fuertes entre los granos. La nanoestructuración también puede generar defectos en la superficie, dañando las propiedades de la superficie de un metal, haciendo que deba aplicarse una capa externa adicional a la superficie nanoestructurada para generar una superficie lisa y uniforme antes de su uso en un reactor nuclear. En cambio, depositar nanopartículas de metal o cerámica sobre una superficie metálica puede dar como resultado una superficie exterior uniforme y lisa con defectos mínimos, permitiendo su uso en un reactor nuclear sin aplicar una capa externa adicional. Las realizaciones de la presente invención también pueden incluir la nanoestructuración del revestimiento estándar y luego la aplicación de nanopartículas a la superficie nanoestructurada del revestimiento.

[0012] Las realizaciones de la presente invención proporcionan un revestimiento para combustible nuclear que retiene las características y propiedades de resistencia mecánica del revestimiento estándar de circonio obtenido de las operaciones de producción, pero que añade fuerza mecánica y resistencia a la degradación 5 adicionales mediante la deposición de nanopartículas de metal o cerámica sobre una superficie exterior y/o interior del revestimiento estándar en lugares donde aparecen tensiones máximas o gradientes térmicos durante el funcionamiento prolongado de la barra de combustible.

[0013] Las realizaciones de la presente invención pueden mejorar el revestimiento para barras de combustible nuclear para ayudar a formar un combustible nuclear a prueba de accidentes que sea altamente resistente a la corrosión e hidruración por agua o vapor del circuito primario del sistema de refrigeración del reactor y a otras formas de degradación. El revestimiento descrito en esta invención puede representar una barrera activa para la difusión del hidrógeno del agua del reactor y para los gases de fisión liberados por el combustible. El revestimiento puede formarse uniendo estrechamente una capa de nanomaterial a una superficie interior y/o exterior 15 de un revestimiento de base estándar, a lo largo de toda la superficie o en ubicaciones específicas que se prevé que estén sujetas a fuerzas mayores. La capa de nanomaterial puede formarse depositando nanopartículas en capas sobre la superficie del material de revestimiento estándar. En algunas realizaciones, el revestimiento estándar puede estar nanoestructurado antes de que se depositen las nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser del mismo material que el revestimiento estándar o de materiales diferentes y, en una realización preferida de la invención, el grosor total de las capas de nanopartículas depositadas es equivalente a entre dos y cien veces el tamaño medio de grano del material de revestimiento estándar. 20

[0014] La figura 1 muestra esquemáticamente un reactor de una central nuclear 10 que incluye una pluralidad de barras de combustible nuclear 12 en el núcleo del reactor nuclear 11, 10. Las barras de combustible 12 incluyen un material fisible que produce la energía térmica que alimenta a la central nuclear. Dado que la barra de combustible 12 es la primera barrera contra la propagación de material radioactivo en la central nuclear y, potencialmente, en el medio ambiente, la conservación o la mejora de las características y propiedades de las barras de combustible 12 en las condiciones existentes durante el manejo del combustible son primordiales para un funcionamiento seguro y económico de la central nuclear. El manejo del combustible incluye el manejo de las barras de combustible 12 en el núcleo del reactor 11 bajo cargas operativas normales, transitorios operativos y condiciones operativas en situaciones de fallo y, fuera del núcleo del reactor 11, durante el envío, almacenamiento y manipulación de las barras de combustible 12. 25 30

[0015] La figura 2a muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible 12 formada de acuerdo con una realización de la presente invención. La barra de combustible 12 incluye material fisible en forma de una pluralidad de pastillas de combustible nuclear 14 apiladas verticalmente, con solo una representada en su totalidad en la figura 2a. Las pastillas de combustible 14 están rodeadas por una cubierta cilíndrica de revestimiento 16 que forma una barrera entre el refrigerante que está en contacto con la superficie exterior del revestimiento 16 y que circula alrededor de ésta. El revestimiento 16 está diseñado para evitar que los fragmentos de material fisible y los productos de fisión entren en el líquido refrigerante, idealmente incluso en condiciones extremas tales como accidentes en el reactor nuclear 10. Dado que el revestimiento 16 es la primera barrera contra la propagación de material radioactivo en el medio ambiente, el mantenimiento y/o mejora de las propiedades mecánicas y de corrosión del revestimiento 16 en las condiciones existentes durante el manejo del combustible es fundamental para el funcionamiento seguro de una central nuclear. El revestimiento 16 incluye un revestimiento de base 18 y, por lo menos, una capa de nanomaterial 20 depositada sobre la superficie exterior del revestimiento de base 22, 18, formando una superficie exterior del revestimiento 24, 16. La capa de nanomaterial 20 puede incluir a su vez dos o más capas de nanomaterial 20, estando formada cada capa 20 por una composición diferente. Un ejemplo: una primera capa 20 sobre el revestimiento de base 18 puede estar formada por nanopartículas de circonio 26 y una segunda capa 20, formada sobre la primera capa 20, puede estar formada por nanopartículas de titanio 26. 40 45 Otro ejemplo: una primera capa 20 sobre el revestimiento de base 18 puede estar formada por nanopartículas de circonio 26, una segunda capa 20 formada sobre la primera capa 20 puede estar formada por nanopartículas de titanio 26 y una tercera capa 20 formada sobre la segunda capa 20 puede estar formada por nanopartículas de cerámica 26. 50

[0016] La figura 2b muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible 112 formada de acuerdo con otra realización de la presente invención. En esta realización, en lugar de que la capa de nanomaterial 20 se deposite sobre la superficie exterior del revestimiento de base 22, 18 la capa de nanomaterial 20 se deposita sobre una superficie interior del revestimiento de base 30, 18 para formar el revestimiento 16. 55

[0017] La figura 2c muestra una vista en sección transversal de una parte de una barra de combustible 212 formada de acuerdo con otra realización más de la presente invención. En esta realización, una capa de nanomaterial 20 se deposita sobre la superficie exterior del revestimiento de base 22, 18 y otra capa de nanomaterial 20 se deposita sobre la superficie interior del revestimiento de base 30, 18 para formar el revestimiento

[0018] Como se muestra en una realización ejemplar en la figura 3 que ilustra un área de la sección transversal del revestimiento 16, con un revestimiento de base 18 hecho de aleación de circonio recristalizado, los granos de la capa de nanomaterial 20, cada uno de ellos formado por una nanopartícula 26, son más pequeños que los granos del revestimiento de base 28, 18. En esta ilustración los granos 28 son aproximadamente tres veces más gruesos que las nanopartículas 26 y la capa de nanomaterial 20 tiene un grosor total de dos granos y dos tercios de grano del revestimiento de base 28, 18; sin embargo, en realizaciones preferidas de la presente invención, las nanopartículas 26 son proporcionalmente mucho más pequeñas en comparación con los granos 28. En realizaciones preferidas de la invención las nanopartículas 26 tienen un tamaño medio de entre 5 y 400 nanómetros, los granos del revestimiento de base 28, 18 tienen un tamaño medio de grano de entre 4 y 70 μm y el grosor total de la capa de nanomaterial 20 es equivalente a entre dos y cien veces el tamaño medio de los granos 28. Aunque las nanopartículas 26 y los granos 28 se muestran como hexagonales, tal forma es meramente ilustrativa. Las nanopartículas 26 y los granos 28 pueden ser de cualquier forma, regular o irregular, y los tamaños de grano pueden variar en un orden de magnitud dentro del revestimiento de base 18 y la capa de nanomaterial 20.

[0019] La capa de nanomaterial 20 puede depositarse sobre el revestimiento de base 18 a través de varios procedimientos, incluyendo la pulverización catódica, la condensación de gases, la deposición electroquímica (por ejemplo, el recubrimiento electrolítico) y la sinterización. Las nanopartículas de la capa de nanomaterial 26, 20 se pueden aplicar en varias ubicaciones o a lo largo de todo el revestimiento de la barra de combustible 16, 12 y pueden incluir varias capas de nanopartículas 20, 26 unidas estrechamente al revestimiento de base 18. La realización ejemplar de la figura 3 muestra aproximadamente ocho capas de nanopartículas 26. La deposición de las nanopartículas 26 sobre el revestimiento de base 18 cubre las irregularidades del revestimiento de base 18 que se producen durante su fabricación.

[0020] Después de aplicarse al revestimiento de base 18, la capa de nanomaterial 20 sirve para disipar las fuerzas ejercidas sobre la superficie de un revestimiento de una barra de combustible 16, 12 a través de los componentes intercrystalinos (como los límites de grano, la textura cristalográfica, las líneas triples y los nodos cuádruples) de las distintas capas de la capa de nanomaterial 20. Además, al seleccionar adecuadamente la composición apropiada de la capa de nanomaterial 20, el comportamiento de corrosión e hidratación de la barra de combustible 12 puede verse influido por la alteración del potencial electroquímico de la superficie (ECP) y la permeabilidad al hidrógeno del revestimiento 16.

[0021] En realizaciones preferidas de la invención, la capa de nanomaterial 20 tiene una composición que incluye un metal depositado (99% como mínimo) con pequeñas cantidades de otros aditivos, y las impurezas restantes no superan los valores indicados en la Memoria descriptiva B811-13 de la ASTM para el revestimiento de combustible nuclear. El metal depositado puede ser, por ejemplo, acero inoxidable, circonio, titanio u otro tipo resistente a la corrosión. La formación de la capa de nanomaterial 20 transforma la superficie exterior y/o la superficie interior del revestimiento de base 22, 30, 18 mediante la adición de materiales nanocrystalinos (es decir, nanopartículas 26) al revestimiento de base 18, por ejemplo, utilizando una técnica similar a la técnica de deposición electroquímica descrita en el documento US 5.352.266. Las enormes fuerzas electroquímicas ejercidas en el procedimiento de deposición electroquímica comprimen de manera muy uniforme los átomos de metal cargados eléctricamente de la capa de nanomaterial 20.

[0022] Antes de depositar la capa de nanomaterial 20 sobre el revestimiento de base 18, el núcleo del reactor 11 en el que se pretende usar la barra de combustible 12 puede analizarse para determinar las zonas de la barra de combustible 12 que son susceptibles de degradación durante el funcionamiento en el núcleo del reactor 11. La susceptibilidad de las zonas de la barra de combustible 12 a la degradación puede determinarse, por ejemplo, analizando las barras de combustible usadas 12 que fueron utilizadas previamente en el núcleo del reactor 11 o realizando simulaciones por ordenador del núcleo del reactor 11.

[0023] La velocidad de corrosión del revestimiento de aleación de circonio se controla, por ejemplo, mediante la migración y/o difusión de oxígeno a la interfase del revestimiento de óxido de circonio para aleaciones Zircaloy y mediante la reacción interfacial metal / óxido para aleaciones Zr-Nb. La captación de hidrógeno del revestimiento de aleación de circonio depende, por una parte, de la cantidad de hidrógeno disponible por la oxidación de la aleación

y, por otra parte, de la velocidad de hidruración de la aleación. La deposición de la capa de nanomaterial 20 sobre el revestimiento de base 18 puede proporcionar protección contra la corrosión (general y nodular) mediante el uso de material resistente a la oxidación como, por ejemplo, acero inoxidable, titanio y cerámica, por ejemplo SiC. La capa de nanomaterial 20 también puede proporcionar protección al revestimiento de base 18 contra la hidruración si la
5 capa de nanomaterial 20 es una barrera de hidrógeno.

[0024] Como se indicó anteriormente, en la realización preferida de la invención la capa de nanomaterial 20 tiene un tamaño de nanopartículas de entre 5 y 400 nanómetros. Debido a la relación directa entre el tamaño de las nanopartículas y la dureza del material, el nanomaterial depositado tiene una dureza Vickers de entre 250 y 440
10 unidades VHN. Esto puede tener un efecto positivo sobre el comportamiento de fricción del revestimiento 16, reduciendo el riesgo de limado y la formación de desechos durante la fabricación o reparación del elemento combustible y, especialmente, durante la inserción de la barra de combustible en la jaula del elemento combustible. También puede tener un efecto positivo en la resistencia al desgaste del revestimiento 16 en funcionamiento, limitando el riesgo de fugas debido a vibraciones y al desgaste por frotamiento.

[0025] Una capa de nanomaterial 20 aplicada al revestimiento de base 18 por deposición electroquímica forma un revestimiento 16 que tiene una excelente resistencia a la difusión molecular del hidrógeno a través de su estructura y una resistencia excepcional a la difusión de los gases radioactivos generados por las pastillas de combustible 14 durante su funcionamiento, optimizando de ese modo la resistencia del revestimiento 16 a los
20 efectos de ventana del hidrógeno.

[0026] La realización preferida de la invención del procedimiento de colocación de nanopartículas 26 sobre, por lo menos, una de las superficies interior y exterior del revestimiento de base 30, 22, 18 es un procedimiento de deposición electroquímica que incluye etapas de activación 100, prerrevestimiento 102 y electroconformado 104.
25

[0027] La etapa de activación 100, que puede denominarse etapa de Woods, incluye la limpieza de una determinada superficie de un revestimiento de base 22, 30, 18 con un ácido potente para desprender los granos superficiales 28 que sobresalen de la superficie del revestimiento de base 22, 30, 18. La superficie del revestimiento de base 22, 30, 18 se puede colocar en un baño ácido con una combinación de, por ejemplo, ácido fluorhídrico o ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico, y una sal metálica a un pH muy bajo ($\leq 0,5$). La sal metálica utilizada depende del metal depositado. En una realización preferida de la invención, en la que se depositan nanopartículas de circonio 26, la sal metálica utilizada en la etapa de activación es sal de circonio. En otras realizaciones la sal metálica puede incluir titanio (donde se depositan las nanopartículas de titanio 26) o níquel (donde se depositan las nanopartículas de níquel 26) o una mezcla de los mismos y/u otro metal. Luego se aplica corriente alterna al baño de ácido para
30 mejorar la eliminación de una capa superficial original del revestimiento de base 18 y proporcionar una superficie activada impoluta sobre el revestimiento de base 18.
35

[0028] A continuación, en la etapa de prerrevestimiento 102, denominada etapa de Strike, se forma una capa de prerrevestimiento para una capa de nanomaterial 20 sobre la superficie activada del revestimiento de base 18. La etapa de prerrevestimiento incluye la adición de una capa galvanizada de metal puro con un tamaño de grano de micras usando un pH bajo (1,20-2,5). En caso de deposición de nanopartículas de circonio, el revestimiento de base activado 18 se coloca en un baño de una solución de sal de circonio con ácido fluorhídrico o ácido fluorhídrico y/o clorhídrico. En otras realizaciones, la sal metálica puede incluir titanio (donde se depositan las nanopartículas de titanio 26) o níquel (donde se depositan las nanopartículas de níquel 26) o una mezcla de los mismos y/u otro metal.
40 En cada caso, la solución metaloácida se hace circular sobre la superficie activada del revestimiento de base 18 mientras se aplica corriente directa para la deposición. El prerrevestimiento 102 evita la repasivación del revestimiento de base 18 entre la etapa de activación 100 y la etapa de electroconformado 104 y facilita la adhesión de la deposición de nanomateriales a la superficie del revestimiento de base 22, 30, 18. El prerrevestimiento 102 también rellena las juntas dejadas por los granos sobresalientes 28 que fueron eliminados en la etapa de activación
45 100.
50

[0029] La etapa de electroconformado 104, que puede denominarse etapa de Watts, incluye la deposición electroquímicamente de las nanopartículas de metal 26 sobre la capa de prerrevestimiento, que es la capa nueva de partículas metálicas con tamaño de grano micrométrico formada en la etapa de prerrevestimiento 102. El revestimiento de base prerrevestido 18 se introduce en un baño de una solución utilizada para depositar las nanopartículas 26. La solución puede consistir en un sulfato de metal (sulfato de circonio en la realización preferida de la invención y sulfato de titanio y/o sulfato de níquel y/u otro sulfato de metal en las realizaciones alternativas correspondientes) y un aditivo para controlar el tamaño de las nanopartículas 26. El aditivo de control de tamaño y un carbonato metálico del metal de deposición se dosifican en la solución para mantener un pH aceptable, que en

una realización preferida de la invención está entre 1,5 y 2,8, y reponer el sulfato de metal y el aditivo de control de tamaño que se han depositado fuera de la solución. El aditivo de control de tamaño limita el tamaño de grano de la capa de nanomaterial 20 evitando el crecimiento del cristal más allá de un límite máximo predeterminado durante el proceso de deposición.

5

[0030] Entre las etapas 102 y 104 se usa una cantidad de enjuagues en la solución de Watts para la deposición de circonio (que constituye residuos al final del procedimiento) y purgas de nitrógeno o purgas de agua desionizada y nitrógeno para níquel, titanio u otro metal nanodepositado para eliminar los cloruros residuales que pueden contaminar la solución de Watts.

10

[0031] Se añade un tensioactivo a las soluciones de Woods, Strike y Watts para mantener la tensión superficial de la solución entre 2,5 y 3,5 Pa.

15

[0032] Las modificaciones del pH en los baños de Woods y Strike durante la etapa de activación 100 y la etapa de prerrevestimiento 102 se realizan con ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, y se usa ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, o una pasta de carbonato metálico para la solución de Watts durante la etapa 104, en las cantidades especificadas por los requisitos del procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento para combustible nuclear (16) que comprende:
- 5 un revestimiento de base (18) y,
por lo menos, una capa de nanomaterial (20) depositada sobre la superficie de dicho revestimiento (18), teniendo la capa de nanomaterial (20) un tamaño medio de grano de entre 5 y 400 nanómetros, **caracterizado porque** el tamaño medio de grano del revestimiento de base (18) es de entre 4 y 70 μm y la capa de nanomaterial (20) tiene un grosor de dos a cien veces el tamaño medio de grano del revestimiento de base (18).
- 10 2. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que la capa de nanomaterial (20) se forma por deposición electroquímica.
3. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que el
15 revestimiento de base (18) está formado por una aleación de circonio.
4. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que la capa de nanomaterial (20) incluye una pluralidad de nanopartículas de metal.
- 20 5. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que la capa de nanomaterial (20) incluye una pluralidad de nanopartículas de cerámica.
6. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que la superficie del revestimiento de base (18) está nanoestructurada y la capa de nanomaterial (20) está formada sobre
25 la superficie nanoestructurada.
7. El revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1, en el que por lo menos una capa de nanomaterial incluye dos capas de nanomaterial (20), cada una con una composición diferente.
- 30 8. Una barra de combustible nuclear (12) que comprende:
pastillas de combustible nuclear (14); y
el revestimiento para combustible nuclear (16) como se describe en la reivindicación 1 recubriendo las pastillas de
35 combustible nuclear (14).
9. Un reactor nuclear (10) que comprende la barra de combustible nuclear (12) descrita en la reivindicación 8.
- 40 10. Un procedimiento de fabricación de un revestimiento para combustible nuclear (16) que comprende: la deposición de nanopartículas (26) sobre un revestimiento de base (18) para formar al menos una capa de nanomaterial (20), teniendo las nanopartículas (26) un tamaño medio de grano de entre 5 y 400 nanómetros, siendo el tamaño medio de grano del revestimiento de base (18) de entre 4 y 70 μm y teniendo la capa de nanomaterial un grosor de dos a cien veces el tamaño medio de grano del revestimiento de base (18).
- 45 11. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, en el que la deposición incluye depositar electroquímicamente las nanopartículas (26) sobre el revestimiento de base (18).
12. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, en el que la deposición comprende:
50 activar el revestimiento de base (18) de manera que se elimine una capa superficial original del revestimiento de base (18);
formar una capa de prerrevestimiento sobre el revestimiento de base (18) después de que se retire la capa superficial original;
55 y depositar electroquímicamente las nanopartículas sobre la capa de prerrevestimiento, donde depositar las nanopartículas (26) sobre la capa de prerrevestimiento comprende preferentemente añadir un aditivo para limitar los tamaños de grano de la capa de nanomaterial (20) impidiendo el crecimiento de cristales más allá de un límite máximo predeterminado.

13. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, en el que el revestimiento de base (18) está formado por una aleación de circonio.
14. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, en el que la capa de nanomaterial incluye una pluralidad de nanopartículas de metal.
15. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, en el que la capa de nanomaterial (20) incluye una pluralidad de nanopartículas de cerámica.
- 10 16. El procedimiento descrito en la reivindicación 10, que comprende, además, nanoestructurar el revestimiento de base (18) antes de depositar las nanopartículas sobre el revestimiento de base (18).

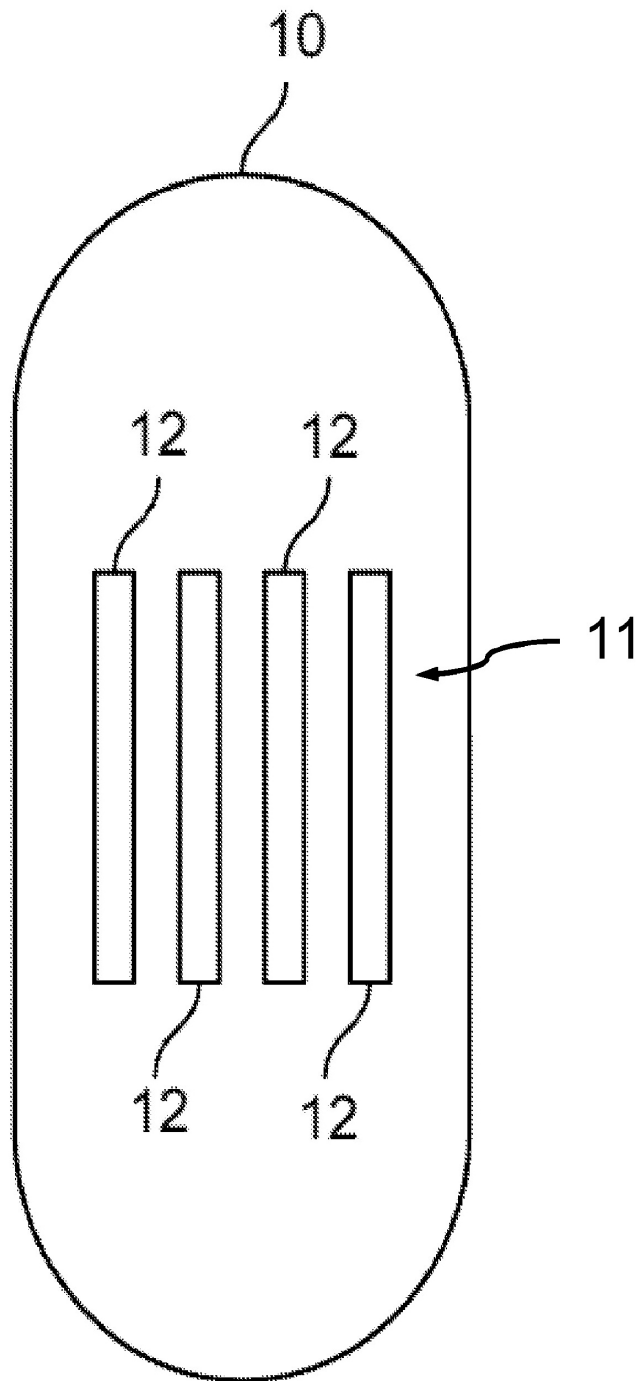


Fig. 1

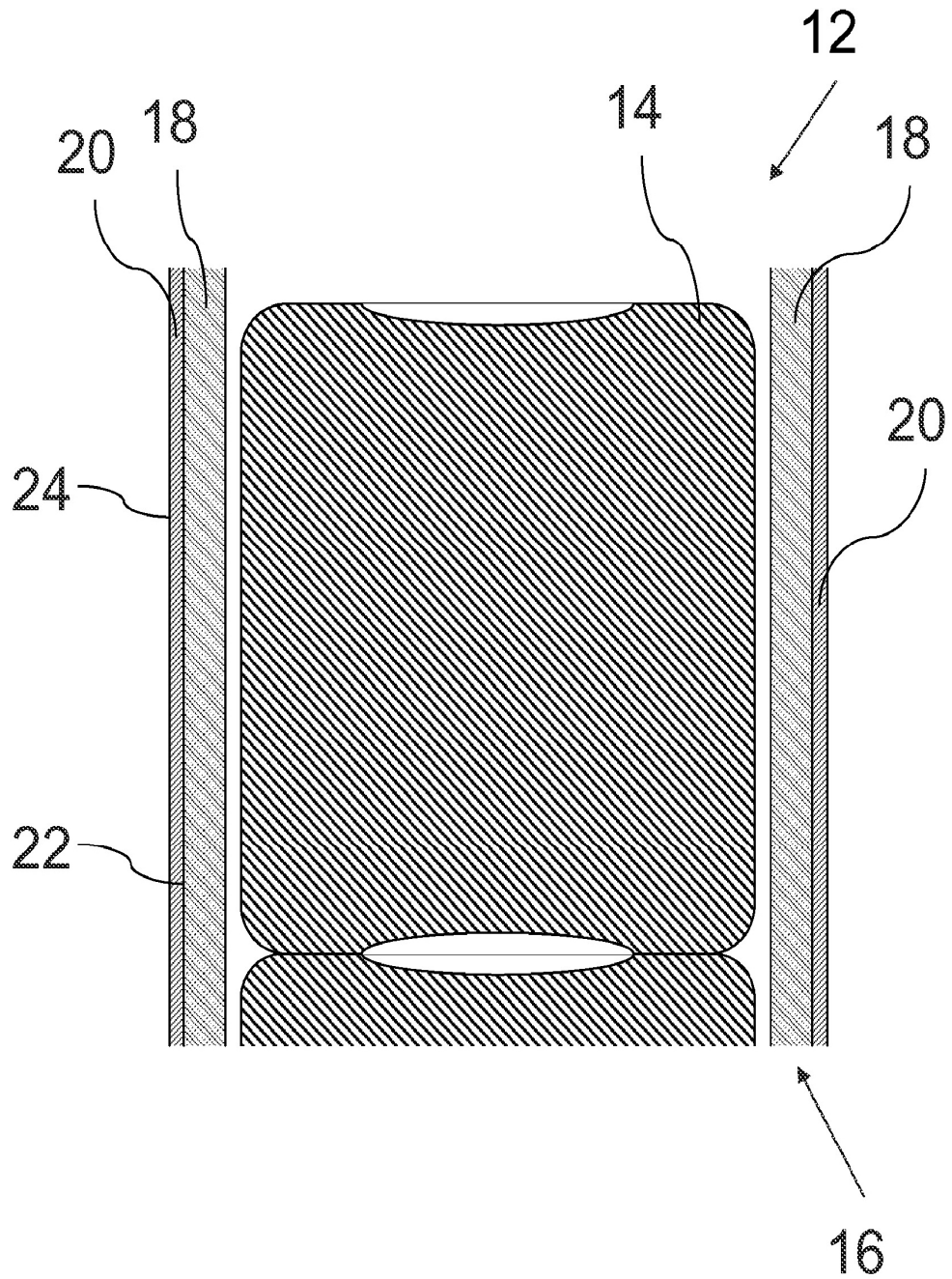


Fig. 2a

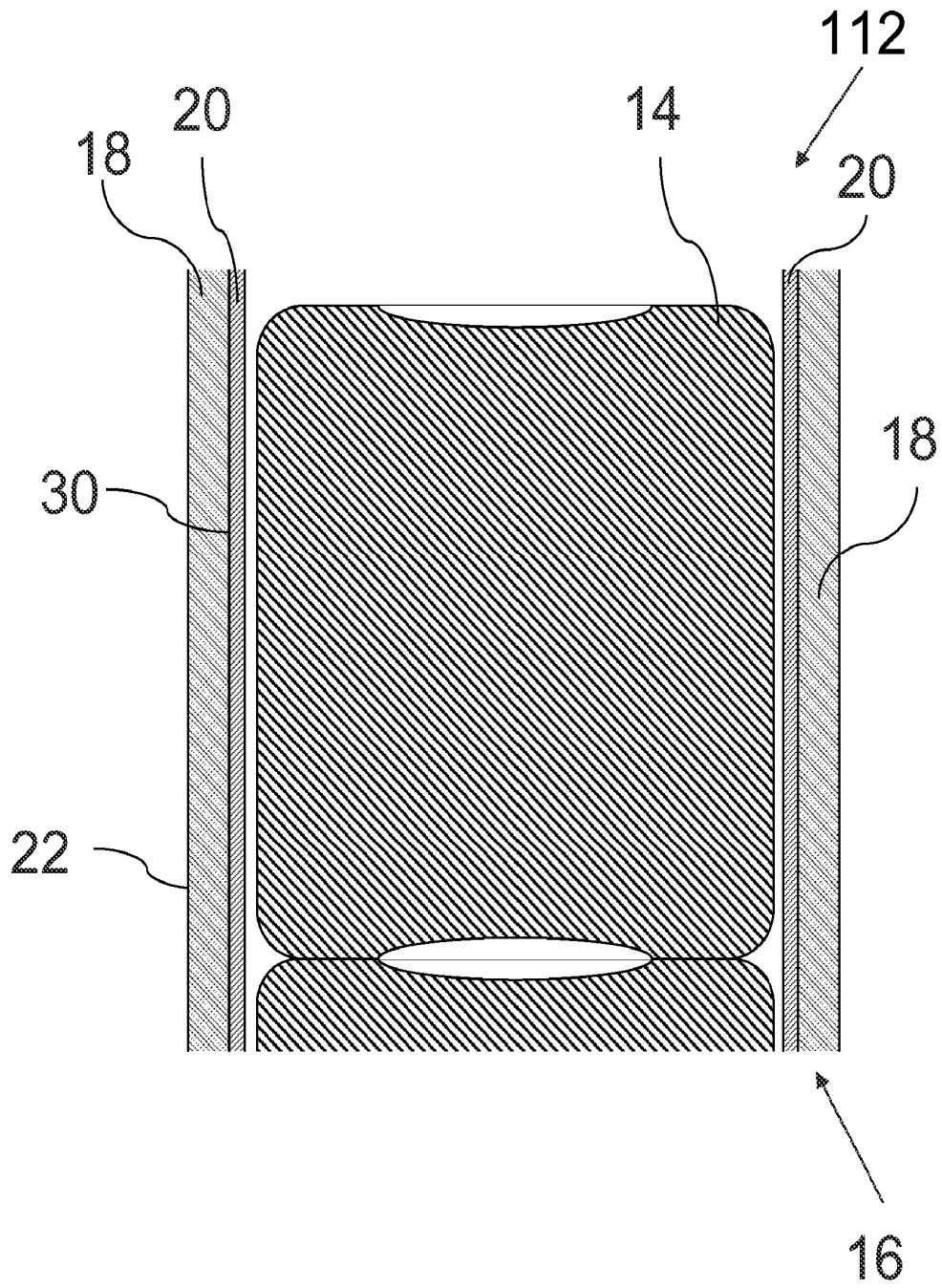


Fig. 2b

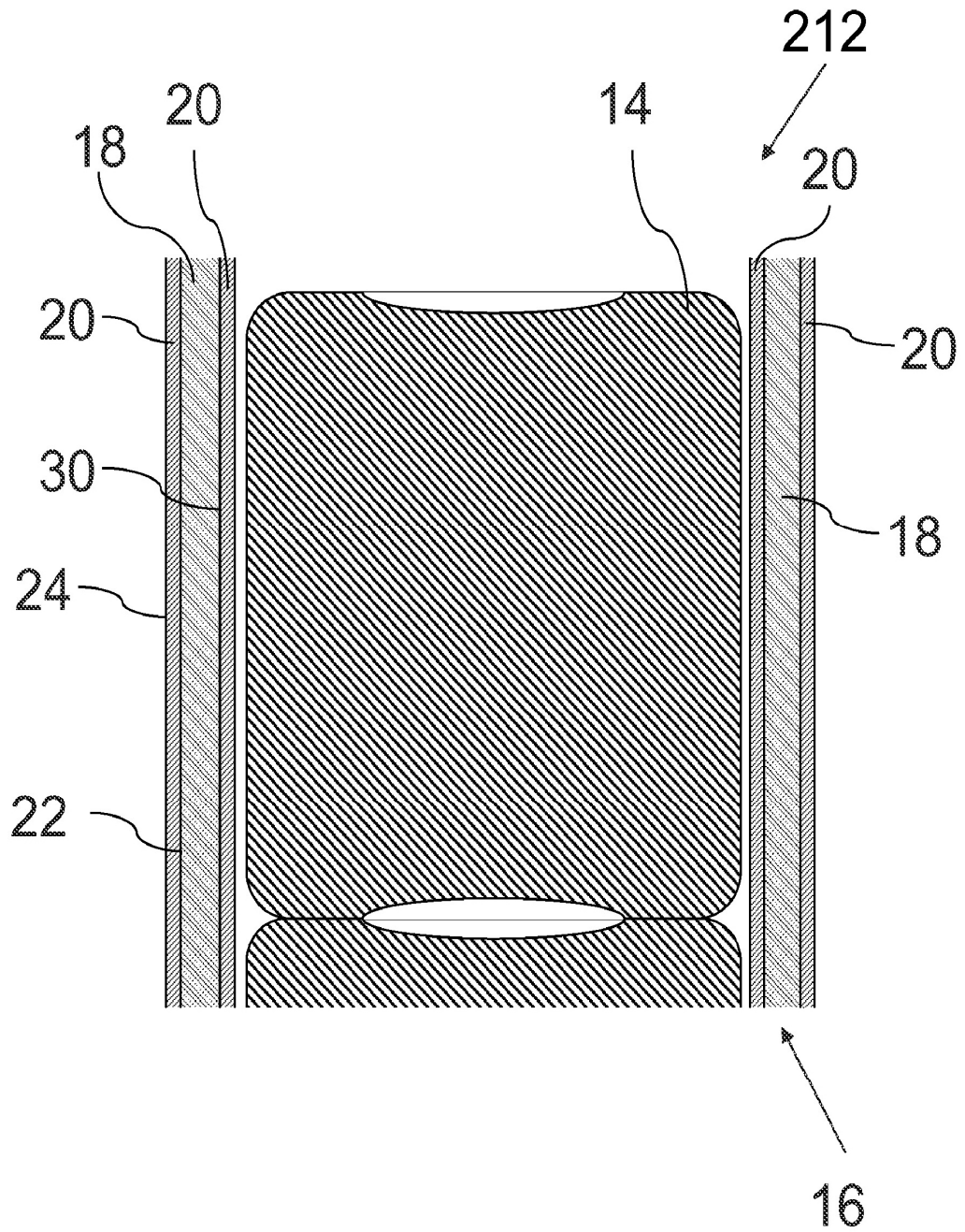


Fig. 2c

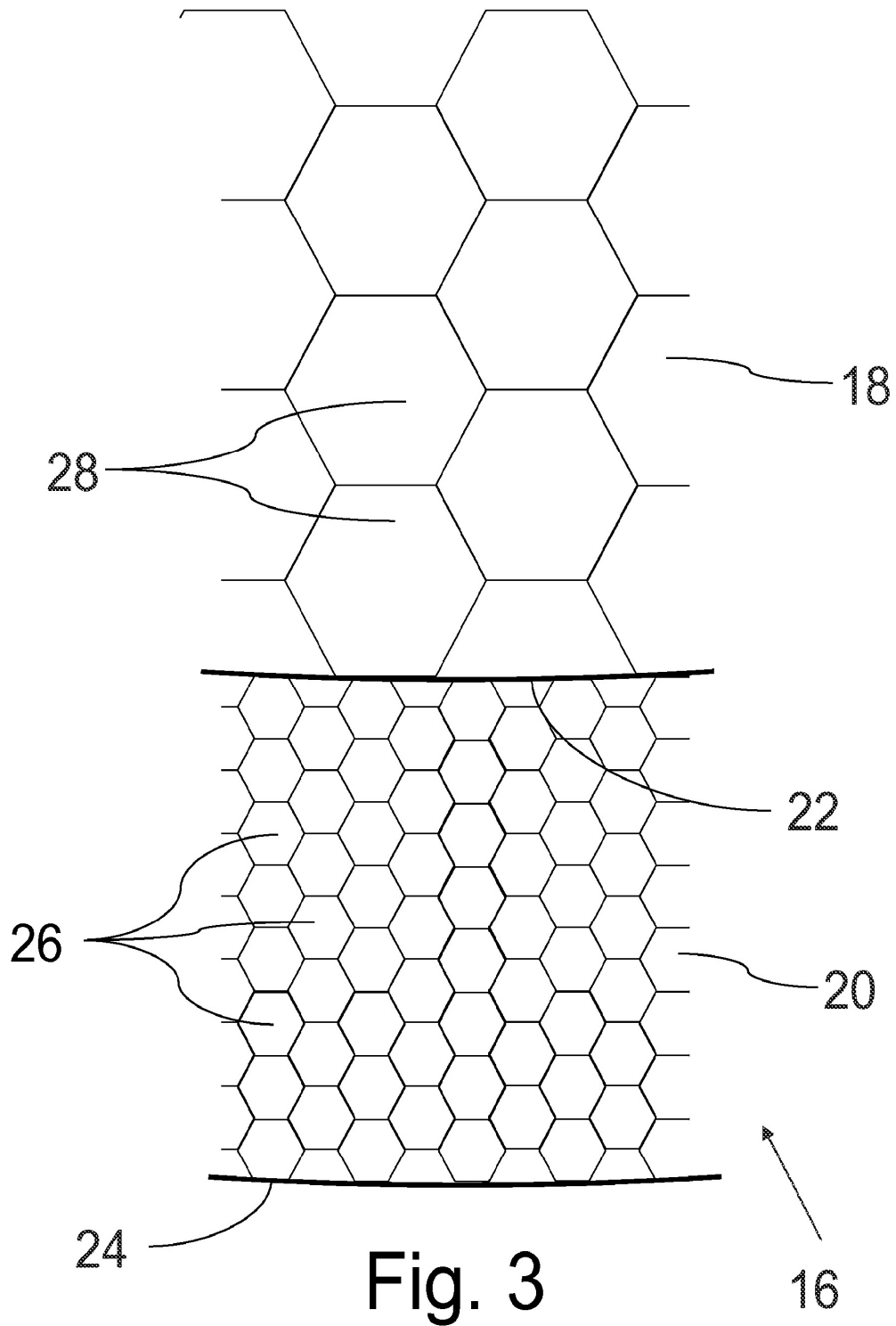


Fig. 3