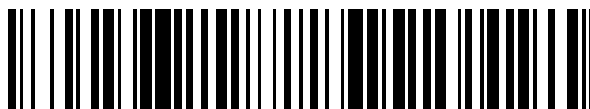


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 060**

51 Int. Cl.:

G21C 3/06	(2006.01)	G21C 3/20	(2006.01)
G21C 3/07	(2006.01)		
G21C 21/02	(2006.01)		
B32B 15/01	(2006.01)		
C23C 28/02	(2006.01)		
C23C 14/02	(2006.01)		
C23C 14/16	(2006.01)		
C23C 14/34	(2006.01)		
C23C 14/35	(2006.01)		
C22C 16/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015** **PCT/FR2015/052475**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016** **WO16042261**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015** **E 15790167 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018** **EP 3195322**

54 Título: **Vainas de combustible nuclear, procedimiento de fabricación y usos contra la oxidación/hidruración**

30 Prioridad:

17.09.2014 US 201462051913 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BRACHET, JEAN-CHRISTOPHE;
BILLARD, ALAIN;
SCHUSTER, FRÉDÉRIC;
LE FLEM, MARION;
IDARRAGA-TRUJILLO, ISABEL;
LE SAUX, MATTHIEU y
LOMELLO, FERNANDO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 705 060 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

Vainas de combustible nuclear, procedimiento de fabricación y usos contra la oxidación/hidruación

Ámbito técnico

5 La presente invención se refiere al ámbito de los materiales utilizados en el campo nuclear, en particular a los materiales destinados a mejorar la resistencia a las condiciones físico-químicas imperantes en condiciones nominales y en una situación de accidente de reactor nuclear, como, por ejemplo, un reactor de agua a presión (REP), un reactor de agua hirviendo (REB) o un reactor de tipo "Canadian Deuterium Uranium" (CANDU).

La invención se refiere más particularmente a vainas de combustible nuclear, sus procedimientos de fabricación y usos contra la oxidación y/o la hidruación.

10 **Antecedentes técnicos**

La aleación de circonio que constituye las vainas de combustible nuclear se oxida en contacto con el agua refrigerante de los reactores nucleares REP, REB o de tipo CANDU.

15 Se han propuesto diversas soluciones para mejorar la resistencia a la corrosión de una vaina de combustible nuclear que comprende una aleación de circonio. En el documento EP 0624882 A1 se describe, por ejemplo una vaina de combustible nuclear de un reactor de tipo REB que apunta a mejorar la resistencia a la propagación de fisuras y a la corrosión, en donde la vaina comprende capas de circonio y precipitados intermetálicos.

20 Cuando se produce la oxidación de una aleación de circonio, el óxido formado es frágil y la incorporación de hidrógeno asociada a la oxidación provoca la precipitación de hidruros de circonio, que son debilitantes. De esta forma, la duración de las vainas está asociada en gran medida al espesor máximo de óxido aceptable y la cantidad de hidrógeno absorbido asociado. Para asegurar que la vaina destinada a garantizar un confinamiento óptimo del combustible nuclear tenga propiedades mecánicas residuales adecuadas, el espesor residual de la aleación de circonio sano y dúctil debe ser suficiente y la fracción de hidruros debe estar adecuadamente limitada.

De esta forma, la posibilidad de limitar o demorar la oxidación y/o la hidruación puede resultar crucial en una situación de accidente.

25 Por ejemplo, estas condiciones se alcanzan en situaciones hipotéticas de accidente de tipo RIA ("Reactivity Insertion Accident") o APRP (Accidente de Pérdida de Refrigerante Primario), e incluso en condiciones de desagüe de la piscina de almacenamiento de combustible usado. Se caracterizan principalmente por altas temperaturas que son generalmente superiores a 700 °C, en particular comprendidas entre 800 °C y 1200 °C, y que pueden alcanzarse a alta velocidad de aumento de temperatura. A estas temperaturas, el transmisor térmico se presenta en forma de vapor de agua.

La oxidación en una situación de accidente tiene un carácter mucho más crítico que en condiciones de funcionamiento normal del reactor nuclear, porque el deterioro del recubrimiento, primera barrera de confinamiento del combustible, es más rápido y los riesgos asociados son más importantes. Los principales riesgos son:

- emanación de hidrógeno;
- 35 - debilitación del recubrimiento a alta temperatura, mediante la oxidación e incluso, en ciertas condiciones, la hidruación del recubrimiento;
- debilitación del recubrimiento durante el enfriamiento, provocado por la disminución drástica de temperatura al aportarse agua masivamente, para la seguridad del núcleo del reactor nuclear;
- 40 -deterioro del comportamiento mecánico del recubrimiento después del enfriamiento, principalmente en caso de operaciones de mantenimiento después de un accidente, réplicas sísmicas, etc.

Teniendo en cuenta estos riesgos, es esencial limitar en el mayor grado posible la oxidación y/o la hidruación a alta temperatura del recubrimiento para mejorar la seguridad de los reactores nucleares utilizando principalmente agua como transmisor térmico.

45 La solución propuesta en la solicitud de patente WO 2013/160587 consiste en preparar una vaina de combustible nuclear en la que el sustrato de circonio está recubierto por una vaina multicapa que comprende capas metálicas compuestas de cromo, de una aleación de cromo y/o de una aleación ternaria del sistema Nb-Cr-Ti.

50 Sin embargo, al cabo de experimentos complementarios se demostró que si bien mejora la resistencia a la oxidación a alta temperatura respecto de las vainas anteriores, resulta insuficiente a una temperatura muy alta, típicamente para temperaturas superiores o iguales a 1200 °C cuando el depósito de revestimiento multicapa en el sustrato de circonio se realiza mediante un procedimiento de depósito físico en fase de vapor (PVD) mediante pulverización catódica por magnetrón convencional.

Las temperaturas muy altas se sitúan en el extremo o más allá de las comprendidas entre 700 °C y 1200 °C, que se fijan mediante las condiciones reglamentarias accidentales.

5 Por otra parte, los criterios reglamentarios que rigen a los accidentes de dimensionamiento en la situación de tipo APRP definida en la década de 1970 disponen que la temperatura máxima la vaina no debe superar los 1204 °C (2200 °F) y una tasa de oxidación ECR máxima del 17 %.

La tasa de oxidación ECR ("Equivalent Cladding Reacted") es el porcentaje de espesor de revestimiento metálico transformado en circonia (ZrO_2) que resulta de la oxidación del circonio incluido en la vaina de combustible nuclear, partiendo de la hipótesis de que todo el oxígeno reaccionado forma circonia estequiométrica.

10 Para tener en cuenta el efecto debilitante adicional vinculado a la hidruración del recubrimiento en servicio, la tasa de oxidación ECR residual aceptable puede ser muy inferior al 17 % en ciertas condiciones, por ejemplo una vaina hidrurada en servicio de hasta varias centenas de ppm en masa, lo que en la práctica corresponde a una duración de oxidación del recubrimiento que no debe exceder algunos minutos a 1200 °C.

15 Ventajosamente, una mejora de la resistencia a la oxidación y/o la hidruración a una temperatura muy alta permitiría obtener márgenes de seguridad adicionales, principalmente evitando o retardando aún más el deterioro del recubrimiento en caso de agravamiento o persistencia de la situación de accidente.

Divulgación de la invención

Uno de los objetivos de la invención consiste en evitar o atenuar uno o varios de los inconvenientes descritos anteriormente mediante una vaina de combustible nuclear y su procedimiento de fabricación, que permite mejorar la resistencia a la oxidación y/o la hidruración, principalmente en presencia de vapor de agua.

20 Otro objetivo de la invención consiste en mejorar esta resistencia a la oxidación y/o la hidruración a temperatura muy alta, es decir más allá de 1200 °C, particularmente entre 1200 °C y 1400 °C, más particularmente entre 1200 °C y 1300 °C; principalmente cuando estas temperaturas se alcanzan a una velocidad de subida de temperatura comprendida entre 0,1 °C/segundos y 300 °C/segundos.

25 Otro objetivo de la invención consiste en mejorar la duración de la resistencia a la oxidación y/o la hidruración, duración más allá de la cual no se asegura el confinamiento del combustible.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear que comprende i) un sustrato que contiene una capa interna de circonio revestida o no de al menos una capa intermedia ubicada sobre la capa interna, y ii) al menos una capa externa ubicada sobre el sustrato y compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo; procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) decapado iónico de la superficie del sustrato;

b) depósito de la al menos una capa externa sobre el sustrato con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS) en el cual magnetrón de cátodos se compone del material protector.

35 En comparación con los procedimientos del estado de la técnica, el procedimiento de fabricación de la invención tiene la particularidad principal de que utiliza un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS, "High Power Impulse Magnetron Sputtering") con el fin de depositar de conformidad con la etapa b) la al menos una capa externa de cromo sobre la capa interna de circonio. Este procedimiento es conocido por el entendido en la materia, y se describe, por ejemplo, en el documento "*Techniques de l'ingénieur, La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS) pulvérisation cathodique magnétron, Référence IN207*".

El procedimiento de pulverización HiPIMS se distingue de los procedimientos convencionales de pulverización catódica por magnetrón en numerosos aspectos.

45 De conformidad con el procedimiento de pulverización catódica por magnetrón convencional utilizado en WO 2013/160587 (en adelante mencionado como procedimiento de PVD magnetrón convencional), se aplica una diferencia de potencial entre un objetivo de cromo polarizado negativo (magnetrón de cátodos) y las paredes del reactor de pulverización catódica que están vinculadas a la masa.

Para este tipo de procedimiento, la tensión continua de polarización aplicada al objetivo está comprendida típicamente entre -600 V y -200 V. La corriente de descarga es de algunos amperes.

50 En estas condiciones, la atmósfera enrarecida, generalmente compuesta de argón, se ioniza parcialmente y forma un plasma frío. Comprende esencialmente átomos de argón Ar y una baja proporción de iones de argón Ar^+ , y iones metálicos o en cantidad infinitesimal muy inferior a 10^{-6} . Los iones Ar^+ se aceleran a continuación mediante el campo eléctrico del objetivo en el que impactan, lo que conduce a la expulsión de átomos de cromo que se depositan sobre

el sustrato que se desea revestir, que en general está enfrentado al objetivo.

El procedimiento de pulverización HiPIMS se diferencia en particular del procedimiento PVD magnetrón convencional utilizado en WO 2013/160587 en diversas características, principalmente:

- 5 - se aplican pulsos de polarización a alta frecuencia al objetivo de cromo que constituye el magnetrón de cátodos. Los pulsos abarcan, por ejemplo, de 1/1000 a 1/100 de la duración total de polarización;
- la potencia instantánea obtenida mediante cada pulso es de varias decenas de kilowatts a algunos megawatts. Ello provoca la expulsión en gran cantidad de iones metálicos Cr^+ , aunque la potencia media en el curso de toda la duración de polarización sea a lo sumo de algunos kilowatts, por ejemplo, inferior a 1,2 kW;
- la producción de una atmósfera compuesta esencialmente de iones metálicos Cr^+ .

- 10 Sorprendentemente, los inventores descubrieron que una vaina de combustible nuclear obtenida mediante el procedimiento de fabricación de la invención permite conferirle una mejor resistencia a la oxidación y/o hidruración, en particular a temperatura muy alta, principalmente en presencia de vapor de agua.

- 15 Estas propiedades no pueden preverse respecto de las especificidades químicas y metalúrgicas del circonio y las aleaciones de circonio utilizadas para las aplicaciones nucleares, principalmente su composición química, estado de superficie, textura cristalina, estado metalúrgico final (crudo o más o menos recristalizado), propiedades que son susceptibles de influir en la calidad y el comportamiento de las vainas.

- 20 En particular, la fase α de una aleación de circonio (designada "Zr- α ", de estructura cristalográfica hexagonal compacta) a baja temperatura se transforma en fase β (designada "Zr- β ", de estructura cristalográfica cúbica centrada) en un intervalo de temperatura comprendida típicamente entre 700 °C y 1000 °C. Al pasar de la estructura Zr- α a la estructura cúbica Zr- β , la aleación sufre variaciones dimensionales locales. A priori, estas variaciones son desfavorables para el comportamiento mecánico de una capa externa que recubriría una capa interna de circonio, principalmente a causa de la incompatibilidad de sus coeficientes de dilatación. Estas dificultades de adherencia se acentúan mediante los mecanismos de difusión de especies químicas que son más rápidos en la fase Zr- β que en la fase Zr- α , y que pueden modificar la interfaz entre el sustrato y su revestimiento.

- 25 La invención también se refiere a una vaina de combustible nuclear obtenida o susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de fabricación de la invención.

La invención también se refiere a una vaina de combustible nuclear con capa de interfaz que comprende:

- i) un sustrato que contiene una capa interna compuesta de una aleación de circonio que comprende en masa de 100 ppm a 3000 ppm de hierro;
- 30 ii) al menos una capa externa ubicada sobre el sustrato y compuesta de un material protector seleccionado entre cromo o una aleación de cromo, y;
- iii) una capa de interfaz dispuesta entre la capa interna y la capa externa y compuesta de un material interfacial que comprende al menos un compuesto intermetálico seleccionado entre ZrCr_2 de estructura cristalina cúbica, Zr(Fe,Cr)_2 de estructura cristalina hexagonal o ZrFe_2 de estructura cristalina cúbica.

- 35 La capa de interfaz se forma al depositarse HiPIMS de conformidad con la etapa b) de la capa externa sobre el sustrato en ausencia de al menos una capa intermedia ubicada sobre la capa interna y cuando la aleación de circonio constituyente de la capa interna comprende en masa de 100 ppm a 3000 ppm de hierro. Naturalmente, se posiciona más particularmente entre la capa interna y la primera capa externa.

- 40 Sorprendentemente, no degrada la adherencia de la capa externa respecto del sustrato, en tanto que se conocen las propiedades de los compuestos intermetálicos por sus propiedades mecánicas de tipo frágil.

- 45 Además, bajo oxidación en presencia de vapor de agua, a alta temperatura o incluso a temperatura muy alta (por ejemplo, a 1200 °C), los inventores constataron que se espesa la capa interfacial que comprende en mayoría o totalidad al menos un compuesto intermetálico. Incluso más sorprendentemente, no se constata descamación generalizada a pesar de la fragilidad intrínseca supuesta de un compuesto intermetálico y las limitaciones interfaciales que pueden desarrollarse en teoría en el curso de las etapas de fabricación, o incluso posteriormente durante el funcionamiento y/o en condiciones nominales o en ciertas condiciones de accidente.

Preferentemente, la capa de interfaz tiene un espesor medio de 10 nm a 1 μm .

- 50 La invención también se refiere a una vaina de combustible nuclear compuesta que comprende i) un sustrato que contiene una capa interna de circonio y al menos una capa intermedia ubicada sobre la capa interna y compuesta de al menos un material intercalar seleccionado entre el tántalo, el molibdeno, el tungsteno, el niobio, el vanadio, el hafnio o sus aleaciones y ii) al menos una capa externa ubicada sobre el sustrato y compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo.

En ese caso, el material intercalar o el material protector pueden depositarse respectivamente sobre la capa interna o sobre el sustrato mediante cualquier tipo de procedimiento, por ejemplo, un procedimiento de depósito físico en fase de vapor mediante pulverización catódica por magnetrón diferente del procedimiento de pulverización HiPIMS.

5 Estos tipos de revestimientos de combustible nuclear de conformidad con la invención, es decir obtenido o susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de fabricación de la invención, compuesto o no, o con capa de interfaz pueden presentarse de conformidad con una o varias de las variantes descritas en la presente descripción para el procedimiento de fabricación de la invención mencionado anteriormente, principalmente las variantes relativas a la estructura y/o la composición de una vaina de combustible nuclear.

10 Estas variantes se refieren principalmente y de manera no exclusiva a: la capa interna, la vaina interna, la composición de la aleación de circonio o de la aleación de cromo, la estructura de la capa externa como se detallan en la presente descripción, principalmente la descripción del procedimiento de fabricación de la invención.

La geometría de estos revestimientos puede presentarse en forma de tubo o de placa resultante más particularmente del ensamblaje de dos subunidades.

15 La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear compuesta, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

A) obtención de un sustrato mediante depósito sobre una capa interna de circonio de al menos una capa intermedia compuesta de al menos un material intercalar seleccionado entre el tántalo, el molibdeno, el tungsteno, el niobio, el vanadio, el hafnio o sus aleaciones;

20 B) depósito sobre el sustrato de al menos una capa externa compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo.

El depósito de conformidad con la etapa A) y/o B) puede realizarse mediante un depósito físico en fase de vapor o una electrolisis pulsada.

25 El depósito físico en fase de vapor puede ser mediante pulverización catódica, más particularmente de tipo magnetrón, incluso más particularmente un procedimiento de pulverización HiPIMS, preferentemente de conformidad con una o varias de las características indicadas en la presente descripción.

Cuando la capa intermedia está compuesta de hafnio, tiene un espesor de 1 nm a 1 µm.

La invención también se refiere a la utilización de estos tipos de revestimientos para combatir la oxidación y/o la hidruración en una atmósfera húmeda que comprende agua, en particular en forma de vapor de agua.

30 La invención también se refiere a la utilización de estos tipos de revestimientos para combatir la hidruración en una atmósfera hidrogenada que comprende hidrógeno, en particular una atmósfera hidrogenada que comprende más del 50 % molar de hidrógeno y/o además de agua, en particular en forma de vapor de agua.

La atmósfera húmeda o la atmósfera hidrogenada pueden comprender también un gas adicional seleccionado entre aire, nitrógeno, dióxido de carbono o sus mezclas.

Preferentemente, estos usos tienen el objetivo de combatir la oxidación y/o la hidruración:

35 - en la cual la atmósfera húmeda o hidrogenada está a una temperatura comprendida entre 25 °C y 1400 °C, o incluso entre 25 °C y 1600 °C, más particularmente una temperatura comprendida entre 200 °C y 1300 °C, incluso más particularmente entre 1200 °C y 1300 °C, o incluso entre 1300 °C y 1600 °C; y/o

- hasta al menos 5000 segundos, más particularmente entre 1000 segundos y 5000 segundos, en particular cuando la temperatura está comprendida entre 1200 °C y 1300 °C; y/o

40 - en presencia de una velocidad de aumento de temperatura que está comprendida entre 0,1 °C/segundos y 300 °C/segundos; y/o

- tras un enfriamiento con agua de la vaina de combustible nuclear, en particular en el cual el enfriamiento ocurre a una temperatura comprendida entre 25 °C y 400 °C.

Divulgación detallada de la invención

45 En la presente descripción de la invención, un verbo como "comprender", "incorporar", "incluir", "contener", "estar compuesto de" y sus formas conjugadas constituyen términos abiertos y no excluyen la presencia de elemento(s) y/o etapa(s) adicionales que se agregan a los elemento(s) y/o etapa(s) iniciales enunciados tras esos términos. Sin embargo, estos términos abiertos apuntan a un modo de realización particular en el cual están incluidos solamente el o los elementos y/o etapas iniciales, sin incluir cualquier otra; en ese caso, el término abierto incluye además el término cerrado "consistir en", "constituir" y sus formas conjugadas.

50

La expresión “y/o” apunta a vincular elementos designando a la vez a uno solo de esos elementos, los dos elementos, o incluso su mezcla o combinación.

El uso del artículo indefinido “uno” o “una” para un elemento o una etapa no excluye, a menos que se indique lo contrario, la presencia de una pluralidad de elementos o etapas.

- 5 Los signos de referencia entre paréntesis en las reivindicaciones no deberán interpretarse como limitantes del alcance de la invención.

Además, a menos que se indique lo contrario, se incluyen los valores terminales en los intervalos de parámetros indicados y las temperaturas indicadas se consideran para la aplicación a presión atmosférica.

- 10 El procedimiento de fabricación de la invención se refiere a la realización de una vaina de combustible nuclear que comprende:

- i) un sustrato que contiene una capa interna de circonio destinada a estar en contacto o enfrentada con el combustible nuclear; y
- ii) al menos una capa externa de cromo ubicada sobre el sustrato y destinada a proteger la vaina respecto del medio externo, en particular el transmisor térmico.

- 15 Preferentemente, al menos una capa intermedia está ubicada entre la capa interna y la capa externa respecto de las que cumple la función de barrera de difusión. En este modo de realización, el sustrato se forma mediante la combinación de la capa interna y de la al menos una capa intermedia.

La vaina también puede comprender un revestimiento interno ubicado bajo la capa interna, con un espesor comprendido, por ejemplo, entre 50 µm y 150 µm. El revestimiento interno puede comprender una o varias capas.

- 20 Representa un “forro” interno que mejora la solidez de la vaina respecto de las interacciones fisicoquímicas y mecánicas con el combustible. Generalmente se obtiene mediante co-hilatura en caliente en el momento de la fabricación de la capa interna.

La capa interna es a base de circonio, es decir que está compuesta de circonio a más del 50 % en peso, particularmente más del 90 %, o incluso más del 95 %.

- 25 Más precisamente, la capa interna y/o el revestimiento interno se compone de circonio o de una aleación de circonio. La aleación de circonio puede comprender en peso:

- del 0 % al 3 % de niobio; preferentemente el 0 % al 1,2 %;
- del 0 % al 2 % de estaño; preferentemente el 0 % al 1,3 %;
- del 0 % al 0,5 % de hierro; preferentemente de 100 ppm a 2000 ppm;

- 30 - del 0 % al 0,2 % de cromo;

- del 0 % al 0,2 % de níquel;

- del 0 % al 0,2 % de cobre;

- del 0 % al 1 % de vanadio;

- del 0 % al 1 % de molibdeno;

- 35 - del 0,05 % al 0,2 % de oxígeno.

La aleación de circonio es, por ejemplo, Zircaloy-2 o Zircaloy-4.

La aleación de circonio puede seleccionarse en particular entre una aleación que responde a las limitaciones del ámbito nuclear, por ejemplo, Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirlo™, Optimized-Zirlo™ o M5™. Las composiciones de estas aleaciones de este tipo comprenden en peso, por ejemplo:

- 40 - aleación Zircaloy-2: 1,20 % a 1,70 % de Sn; 0,07 % a 0,20 % de Fe; 0,05 % a 1,15 % de Cr; 0,03 % a 0,08 % de Ni; 900 ppm a 1500 ppm de O; el resto de circonio.

- aleación Zircaloy-4: 1,20 % a 1,70 % de Sn; 0,18 % a 0,24 % de Fe; 0,07 % a 1,13 % de Cr; 900 ppm a 1500 ppm de O; menos de 0,007 % de Ni; el resto de circonio.

- 45 - aleación Zirlo™: 0,5 % a 2,0 % de Nb; 0,7 % a 1,5 % de Sn; 0,07 % a 0,28 % de al menos un elemento seleccionado entre Fe, Ni, Cr; hasta 200 ppm de C; el resto de circonio.

- aleación Optimized-Zirlo™: 0,8 % a 1,2 % de Nb; 0,6 % a 0,9 % de Sn; 0,090 % a 0,13 % de Fe; 0,105 % a 0,145 % de O; el resto de circonio.

aleación M5™: 0,8 % a 1,2 % de Nb; 0,090 % a 0,149 % de O; 200 ppm a 1000 ppm de Fe; el resto de circonio.

5 La al menos una capa externa ubicada sobre el sustrato está compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo, en particular cualquier aleación de cromo apta para utilizarse en el ámbito nuclear y/o bajo irradiación.

Más particularmente, la aleación de cromo que compone el material protector puede comprender al menos un elemento adicional seleccionado entre silicio, itrio o aluminio, por ejemplo, en una cantidad del 0,1 % al 20 % atómico.

La al menos una capa externa tiene eventualmente una estructura columnar.

10 Preferentemente, los granos columnares constituyentes de la estructura columnar tienen un diámetro medio de 100 nm a 10 µm.

La al menos una capa externa de cromo se deposita sobre el sustrato con el procedimiento de fabricación de la invención de conformidad con las siguientes etapas sucesivas:

a) decapado iónico de la superficie del sustrato;

15 b) depósito sobre el sustrato con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS) de la al menos una capa externa.

El cátodo magnetrón que constituye el objetivo se compone entonces del material protector.

20 Las etapas a) y b) se realizan sobre la última capa del sustrato, es decir sobre la capa interna de circonio o sobre la última capa intermedia dependiendo de si el sustrato contiene respectivamente una capa interna revestida o no de al menos una capa intermedia.

Con el fin de ubicar al menos una capa intermedia sobre la capa interna, se pueden realizar las siguientes etapas sucesivas antes de la etapa a) de decapado:

a') decapado iónico de la superficie de la capa interna;

25 b') obtención de un sustrato mediante depósito de la al menos una capa intermedia sobre la capa interna con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS) en el cual el magnetrón de cátodos se compone del al menos un material intermedio.

Este modo de realización constituye un caso particular del procedimiento de fabricación de la vaina de combustible nuclear compuesto de conformidad con la invención, en el que la al menos una capa intermedia se deposita con un procedimiento de pulverización HiPIMS.

30 La distancia que separa al sustrato y al magnetrón de cátodos utilizado de acuerdo con la etapa de decapado a) o a') y/o la etapa de depósito b) o b') puede estar comprendida entre 40 mm y 150 mm.

Le decapado iónico de acuerdo con la etapa a) y/o a') puede realizarse con un procedimiento de decapado HiPIMS o un procedimiento de decapado mediante arco catódico.

35 La aplicación del procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) o b') requiere establecer una tensión de polarización utilizando pulsos de polarización aplicados sobre el objetivo contenido en el reactor de pulverización catódica.

El cátodo magnetrón puede ser un cátodo plano, o un cátodo hueco, por ejemplo, cilíndrico.

40 Los siguientes intervalos de valores, relacionados con las tensiones de polarización y los pulsos de polarización, se brindan a modo indicativo para un cátodo magnetrón de una superficie de 300 cm². En particular, el entendido en la materia puede adaptar los valores indicados para los pulsos de polarización aplicados sobre el magnetrón de cátodos para respetar el intervalo de densidad de potencia buscado, sabiendo que la tensión de polarización varía de manera inversamente proporcional a la superficie del objetivo.

El procedimiento de decapado HiPIMS utilizado en la etapa a) y/o a') puede comprender la polarización del magnetrón de cátodos con una tensión comprendida entre - 1000 V y - 500 V.

45 El procedimiento de decapado mediante arco catódico de acuerdo con la etapa a) y/o a') puede comprender la polarización de un cátodo de arco con una tensión comprendida entre - 20 V y - 50 V o de acuerdo con una intensidad de 50 A a 250 A.

El procedimiento de decapado HiPIMS o mediante arco catódico de acuerdo con la etapa a) y/o a') puede comprender

la polarización del sustrato con una tensión comprendida entre - 800 V y - 600 V.

Los iones Cr^+ producidos en la etapa a) y/o a') decapan la superficie del sustrato para mejorar la adherencia de la capa externa que se desea depositar.

- 5 El procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b') comprende generalmente el mantenimiento de la polarización del magnetron de cátodos o de forma tal que la tensión quede comprendida entre - 1000 V y - 500 V.

La polarización del sustrato se disminuye mediante vínculo a la etapa de decapado de acuerdo con la etapa a) y/o a'), por ejemplo, de forma tal que el procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b') comprende la polarización del sustrato con una tensión comprendida entre - 200 V y 0 V.

- 10 El procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b') puede comprender la aplicación sobre el magnetron de cátodos de pulsos de polarización que puede presentar cada uno al menos una de las siguientes características:

- duración de 10 μs a 200 μs ;
- intensidad de pico media instantánea de 50 A a 1000 A, por ejemplo, de 50 A a 200 A;

- 15 - potencia instantánea de 50 kW a 2 MW, más particularmente de 100 kW a 2 MW;
- densidad de potencia de 0,2 kW/cm² a 5 kW/cm², más particularmente 1 kW/cm² a 5 kW/cm².

Los pulsos de polarización pueden aplicarse sobre el magnetron de cátodos de acuerdo con una frecuencia de 50 Hz a 600 Hz, más particularmente de 100 Hz a 600 Hz.

- 20 El procedimiento de decapado HiPIMS de acuerdo con la etapa a) y/o a') o el procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b') se realiza con un gas portador que comprende al menos un gas raro.

El gas raro puede seleccionarse entre argón, xenón o kriptón.

Le gas portador está, por ejemplo, a una presión comprendida entre 0,2 Pa y 2 Pa.

- 25 De acuerdo con un modo de realización particular del procedimiento de fabricación de la invención, tras el depósito sobre el sustrato de la primera capa externa con el procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b'), al menos una parte de la o las capas externas adicionales se deposita en el curso de la etapa b) y/o b') con un procedimiento de pulverización catódica por magnetron de tipo diferente del HiPIMS que se realiza simultáneamente con el procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b').

- 30 El procedimiento de pulverización catódica por magnetron de tipo diferente del HiPIMS es, por ejemplo, tal que la polarización del objetivo es continua (DC, por "Direct Current") o pulsada a frecuencia media (DC pulsada) que conduce a una tensión de polarización que administra una potencia instantánea de algunos kilowatts.

El depósito de las capas externas adicionales con un procedimiento de PVD magnetron convencional combinado con el procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b) y/o b') permite mejorar la industrialización del procedimiento de fabricación de la invención aumentando la velocidad de depósito de las capas externas adicionales.

- 35 Al final del procedimiento de fabricación de la invención, se obtiene al menos una capa externa que tiene un espesor de 1 μm a 50 μm , preferentemente de 3 μm a 25 μm , incluso más preferentemente de 3 μm a 10 μm . El espesor acumulado de las capas externas es generalmente de 1 μm a 50 μm , o incluso 2 μm a 50 μm .

- 40 Pueden depositarse varias capas externas sobre el sustrato. Por ejemplo, la vaina de combustible nuclear comprende de 1 a 50 capas externas, para formar un revestimiento externo multicapa. Eventualmente, las capas externas se pueden fusionar en una sola capa externa para formar un revestimiento externo monocapa, por ejemplo, tras la aplicación de un tratamiento térmico a las capas externas o variando las condiciones de decapado y depósito.

De acuerdo con un modo de realización preferencial del procedimiento de fabricación de la invención, la al menos una capa intermedia se compone de al menos un material intermedio seleccionado entre el tantalito, el molibdeno, el tungsteno, el niobio, el vanadio, el hafnio o sus aleaciones.

Una capa intermedia de este tipo constituye una barrera de difusión que limita o incluso impide:

- 45 - la difusión del cromo de la capa externa hacia la capa interna de circonio, lo que conduce a un consumo acelerado de la o las capas externas por sobre su oxidación en cromo;
- la formación de un eutéctico más allá de 1330 °C aproximadamente, lo que potencialmente puede afectar el comportamiento mecánico de las vainas de combustible y su capacidad de enfriarse.

Preferentemente, el material intermedio es tántalo.

5 Le tántalo o su aleación pueden reemplazarse o combinarse con al menos un elemento metálico refractario o su aleación, cuyas propiedades físico-químicas son compatibles con la capa interna de circonio hasta 1300 °C. En particular, hasta 1300 °C, el elemento metálico refractario o su aleación no forman eutéctico y presentan una difusión limitada en el circonio y/o el cromo.

Además del tántalo, un elemento metálico refractario es, por ejemplo, el molibdeno, el tungsteno o el niobio.

A continuación se describen otros objetos, características y ventajas de la invención en la descripción de modos de realización particulares del procedimiento de la invención, brindados a modo ilustrativo y no taxativo, en referencia a las figuras anexas.

10 Breve descripción de las figuras

Las figuras 1A y 1B representan imágenes de MEB-FEG que ilustran el estado de superficie de una plaqueta de Zircaloy-4 provista respectivamente de una vaina de cromo depositado con un procedimiento de PVD magnetrón convencional y de una capa externa de cromo depositada con un procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la invención.

15 La Figura 1C representa la imagen obtenida mediante microscopia electrónica con barrido con cañón de emisión de campo de un corte de la plaqueta de la Figura 1B.

La Figura 1D representa la imagen obtenida mediante Microscopia Electrónica en Transmisión (MET) de la región de interfaz entre el sustrato y la capa externa de la plaqueta de la Figura 1B.

20 Las figuras 1E, 1F y 4G representan las imágenes obtenidas mediante MET en alta resolución y las imágenes de difracción electrónica asociadas de la región de interfaz.

Las figuras 2A y 2B representan de las imágenes de Microscopia Electrónica con Barrido (MEB) de un corte transversal realizado en el espesor de las plaquetas ilustradas respectivamente sobre las figuras 1A y 1B, después de someterse a una oxidación de 300 s a 1200 °C.

25 Las figuras 3A y 3B ilustran las concentraciones DE MASA correspondientes medidas con una microsonda electrónica para los elementos circonio, cromo, hierro y oxígeno en función de la distancia en micrómetros mediante vínculo con la interfaz metal. Esta interfaz separa la capa externa de cromo (o eventualmente el sustrato en Zircaloy-4 si toda la capa externa de cromo ha sido oxidada en Cr_2O_3) de la capa externa de óxido de cromo Cr_2O_3 .

La Figura 4 representa un imagen en microscopia óptica de un corte transversal realizado en el espesor de una plaqueta similar a la de la Figura 1B tras una oxidación a 1300 °C.

30 La Figura 5 ilustra el perfil de concentración de masa del cromo en función de la distancia en micrómetros mediante vínculo con la interfaz Zircaloy-4 / capa externa de cromo para de las plaquetas similares a las obtenidas en la Figura 1B y munidas (curva punteada designada "Cr + Ta") o no (curvas enteras designadas "Cr") de una capa intermedia de tántalo.

35 Las figuras 6A y 6B representan de las imágenes MEB de un corte transversal realizado en el espesor de las plaquetas ilustradas respectivamente sobre las figuras 1A y 1B, tras someterlas a una oxidación bajo vapor de agua de 15000 s a 1000 °C.

Las figuras 7A y 7B representan vistas esquemáticas en corte transversal de una vaina de combustible nuclear de forma tubular, respectivamente desprovista y provista de una capa intermedia.

Divulgación de modos de realización particulares

40 1. Fabricación de una plaqueta mediante el procedimiento de la invención.

Este ejemplo de realización del procedimiento de fabricación de la invención se realiza en un reactor de pulverización catódica comercializado por BALZERS (modelo BAK 640) y equipado con un generador Hüttinger. Sin embargo, las condiciones experimentales aplicadas pueden variar en función del reactor utilizado o de su configuración magnética, en la forme y con el tamaño del objetivo.

45 Según los conocimientos generales, el entendido en la materia puede adaptarse con facilidad estas variaciones modificando uno de los parámetros como, por ejemplo la tensión de polarización del sustrato aplicada en la etapa a) de decapado iónico o la etapa b) de depósito de la capa interna, la duración, la frecuencia, la intensidad o la tensión de polarización de los pulsos de polarización, la distancia entre el objetivo de cromo y el sustrato, o la presión del gas portador.

50 Más particularmente, estos parámetros influyen en la energía media de los iones Cr^+ producidos en las etapas a) o b).

Esta energía puede condicionar la densidad, homogeneidad, textura, microestructura o el estado de limitación de la capa externa.

1.1. Etapa de decapado iónico.

5 Una plaqueta de Zircaloy-4 de 45 mm x 14 mm x 1,2 mm es desgrasa en una lejía alcalina, lavada con agua y ultrasonido en etanol.

A continuación se coloca en un reactor de pulverización catódica HiPIMS que contiene un cátodo magnetrón de cromo ubicado a una distancia generalmente comprendida entre 6 cm y 8 cm, y en este caso de 8 cm. El recipiente del reactor se ubica bajo un vacío inferior a $2,10^{-5}$ mbar y se llena de un gas portador compuesto de argón a una presión de 0,5 Pa.

10 La plaqueta que constituye la capa interna, y por ende el sustrato que se desea revestir, se polariza negativamente con una tensión de polarización de - 800 V.

El objetivo de cromo se alimenta mediante el generador HiPIMS de acuerdo con una tensión de polarización de - 800 V para generar una descarga fuertemente ionizada. El cromo se pulveriza en forma de iones que se aceleran mediante el campo eléctrico del sustrato. Las especies carbonadas adsorbidas y la capa nanométrica de óxido o de hidróxido de circonio nativo son retiradas de la superficie del sustrato para mejorar la adherencia de la capa externa. El decapado iónico del sustrato dura 3 minutos para limitar el calentamiento de la plaqueta.

1.2. Etapa de depósito de la capa externa mediante pulverización HiPIMS.

20 La tensión de polarización aplicada a la plaqueta decapada se disminuye, por ejemplo, entre - 50 V y 0 V, en el caso actual a - 50 V durante 8 horas. La velocidad de depósito estando generalmente comprendida entre 0,5 $\mu\text{m/h}$ y 1 $\mu\text{m/h}$, estas condiciones producen el depósito de una capa externa de cromo de un espesor de 6 μm .

La tensión de polarización del objetivo cromo se mantiene a - 800 V. Se aplican diversos pulsos de polarización sobre el magnetrón de cátodos de acuerdo con las siguientes características:

- duración de un pulso = 40 μs ;
- frecuencia de los pulsos = 500 Hz;
- 25 - intensidad media global = aproximadamente 2 A;
- intensidad media instantánea = aproximadamente 100 A;
- potencia media global = aproximadamente 1 kW;
- potencia media instantánea para un pulso = 60 kW.

30 El estado de superficie de la plaqueta revestida de la capa externa de cromo se ilustra mediante la Figura 1B. A modo de comparación, la Figura 1A ilustra una morfología de superficie muy diferente obtenida para una plaqueta testigo de Zircaloy-4 sobre la cual un revestimiento de cromo del mismo espesor se depositó mediante un procedimiento de PVD magnetrón convencional similar al descrito en el ejemplo 1 de "WO 2013/160587".

La Figura 1C ilustra la estructura en granos columnares de la capa externa de cromo.

35 La Figura 1D ilustra nuevamente la estructura columnar de la capa externa, al igual que la presencia de una capa de interfaz.

La Figura 1E muestra las zonas 1, 2 y 3 de la región de interfaz que se ubican respectivamente en el medio de la región de interfaz, entre el sustrato de circonio y la región de interfaz, entre la capa externa de cromo y la región de interfaz. También ilustra la zona 1 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico Zr(Fe,Cr)_2 de estructura cristalina hexagonal del que se compone esta zona.

40 La Figura 1F ilustra la zona 2 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico ZrFe_2 de estructura cristalina cúbica del que se compone esta zona.

La Figura 1G ilustra la zona 3 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico ZrCr_2 de estructura cristalina cúbica del que se compone esta zona.

45 El conjunto de las Figuras 1E, 1F y 1G muestra que la composición de la capa de interfaz evoluciona progresivamente de la interfaz con el sustrato en Zircaloy-4 hacia la interfaz con la capa externa de cromo de acuerdo con el siguiente orden de los compuestos intermetálicos: ZrFe_2 , Zr(Fe,Cr)_2 , ZrCr_2 . Sorprendentemente, las fases nanométricas ZrFe_2 y Zr(Fe,Cr)_2 que contienen hierro se formaron mediante interacción de la aleación de circonio del sustrato con el cromo.

2. Propiedades respecto de la oxidación/hidruación.

2.1. Evaluación de la resistencia a la oxidación en una situación de accidente a 1200 °C.

Para evaluar su resistencia a la oxidación, una plaqueta de Zircaloy-4 provista de una única capa externa de cromo de 6 µm de acuerdo con el ejemplo 1 permanece durante 300 segundos en un horno en el cual circula vapor de agua a 1200 °C.

A modo de comparación, se realiza la misma prueba con una plaqueta testigo de Zircaloy-4 recubierta de un revestimiento de cromo del mismo espesor empleando un procedimiento de pulverización catódica convencional de acuerdo con el ejemplo 1 de WO 2013/160587.

El estado de las plaquetas obtenidas con esta oxidación se ilustra mediante las figuras 2A y 2B.

La Figura 2A muestra que se forma una capa de óxido de cromo Cr_2O_3 de espesor limitada. El revestimiento de cromo depositado de acuerdo con el procedimiento del estado de la técnica posee un carácter parcialmente protector respecto de la oxidación a 1200 °C. Sin embargo, están presentes porosidades y fisuras en la capa de cromo metálico residual, que se ubican bajo la capa de óxido de cromo Cr_2O_3 . Resultan principalmente de una descamación en la interfaz entre el sustrato de Zircaloy-4 y el revestimiento de cromo, lo cual se traduce en una debilitación de la capa de cromo metálico residual de la plaqueta testigo y una degradación de sus propiedades de resistencia a la oxidación, principalmente por pérdida de estanquidad respecto de la difusión del oxígeno.

En cambio, incluso si la Figura 2B ilustra la formación de una capa periférica de óxido de cromo Cr_2O_3 de espesor superior, la capa subyacente de cromo metálico residual depositada inicialmente con el procedimiento de pulverización HiPIMS no se degrada por su parte. Esto se confirma mediante la ausencia de descamación en la interfaz con la capa interna de Zircaloy-4, al igual que por una cantidad muy baja de porosidades. Esta microestructura preservada confirma el carácter protector del revestimiento de cromo respecto de la oxidación/hidruación de la aleación de circonio hasta al menos 1200 °C, en particular su capacidad de limitar la difusión de oxígeno en la capa interna de Zircaloy-4.

Estos resultados se confirman en las figuras 3A y 3B, que ilustran los perfiles de difusión del circonio, cromo y oxígeno medidos con microsonda electrónica en el espesor del revestimiento y cerca de la interfaz Zircaloy-4 / cromo.

Se puede observar la ausencia de difusión de oxígeno medible en el seno de la capa metálica residual del revestimiento HiPIMS y especialmente en la capa interna de circonio.

Para la plaqueta testigo, las medidas de la Figura 3A muestran una difusión significativa de oxígeno a través del revestimiento de cromo que presenta una cantidad media en oxígeno de aproximadamente un 1 % en masa. Esta difusión se realiza al interior mismo de Zircaloy-4 en el cual la cantidad en oxígeno es del orden del 0,3 % al 0,4 % en masa en los primeros 100 µm a partir de la interfaz de revestimiento de cromo / sustrato de Zircaloy-4.

Para la plaqueta realizada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención, las medidas de la Figura 3B muestran que la cantidad media en oxígeno en el Zircaloy-4 es prácticamente idéntica al valor inicial del 0,14 % en masa. La ausencia de difusión de oxígeno en el interior de la capa residual de cromo y especialmente del sustrato Zircaloy-4 permite preservar las propiedades mecánicas del sustrato, principalmente la ductilidad y tenacidad residuales. Ello permite obtener un margen de protección mucho mejor respecto de las consecuencias nefastas de la oxidación a 1200 °C.

Por otra parte, las pruebas similares de una oxidación a 1200 °C durante 300 segundos seguida de un enfriamiento con agua a temperatura ambiente confirmaron este comportamiento cuando las geometrías de plaqueta se reubican mediante geometrías de revestimiento tubular que implican una textura cristalina diferente: el aumento de masa representativo de la incorporación de oxígeno es de 10 a 30 veces inferior para el tubo preparado mediante el procedimiento de la invención en comparación con el medido para el tubo recubierto de un revestimiento de cromo con un procedimiento de pulverización catódica convencional.

2.2. Evaluación de la resistencia a la oxidación en una situación de accidente a 1300 °C.

Otra muestra de la plaqueta preparada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención permanece durante 5600 segundos en una atmósfera equimolar de oxígeno/helio a 1300 °C.

En este ámbito particular de temperatura de oxidación, una composición de atmósfera de este tipo es razonablemente representativa de las condiciones de oxidación bajo vapor de agua, porque, salvo caso particular (vapor confinado, aleación de calidad mediocre, estado de superficie degradado, ...), no se produce hidruación significativa del sustrato durante la oxidación a 1300 °C.

Aunque estas condiciones de temperatura se sitúan más de 100 °C por encima de los límites reglamentarios APRP, la imagen de la Figura 4 muestra que la plaqueta de un espesor aproximado de 1mm no se destruye y que solo parte de la capa externa de cromo de un espesor inicial de 15 µm a 20 µm se oxidó en cromo Cr_2O_3 .

El sustrato de Zircaloy-4 presenta mayormente una estructura de tipo Zr-ex-β que asegura esencialmente la ductilidad residual de la plaqueta.

En comparación, la capa interna metálica residual de Zircaloy-4 de una plaqueta testigo no revestida de una capa externa de cromo y sometida a las mismas condiciones de oxidación presenta una estructura enteramente Zr-α(O) frágil a baja temperatura y es responsable de una pérdida de integridad mediante fisura transversa.

Incluso en condiciones oxidantes a 1300 °C, mucho más allá de los límites de seguridad reglamentarios, una vaina de combustible nuclear obtenido mediante el procedimiento de fabricación de la invención puede mantener su integridad mecánica y presentar un buen margen residual de resistencia a la oxidación/hidruación.

2.3. Evaluación de la resistencia a la oxidación con una capa intermedia de tantalio.

Se elabora una plaqueta en condiciones similares a las del ejemplo 1; se trata de una capa intermedia de un espesor de aproximadamente 2 μm a 3 μm compuesta de tantalio, que se deposita sobre la capa interna mediante un procedimiento de pulverización HiPIMS. El depósito de la capa intermedia de tantalio se realiza de acuerdo con condiciones similares a las del depósito de la capa externa de cromo del ejemplo 1; el objetivo de tantalio se polariza a -800 V para una duración de pulso de 25 μs. Tras la aplicación del decapado iónico (de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de fabricación de la invención) de la capa intermedia de tantalio, se deposita una capa externa de cromo de un espesor de 4 μm sobre esta capa intermedia de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de fabricación de la invención.

A modo de comparación, se preparan varias plaquetas testigo correspondientes, desprovistas de capa intermedia de tantalio.

Tras permanecer 300 segundos en un horno en el cual circula vapor de agua a 1200 °C, los perfiles de difusión de cromo de la capa externa hacia la capa interna de Zircaloy-4 se miden a partir de la interfaz entre estas capas.

Las medidas ilustradas en la Figura 5 muestran:

- una muy buena capacidad de reproducir los resultados obtenidos en las plaquetas testigo desprovistas de capa intermedia de tantalio;

- una difusión de cromo en la capa interna de Zircaloy-4 que es más importante para las plaquetas testigo. A 1200 °C, la capa externa de cromo se consume en una proporción relativamente similar a través de un fenómeno interno de difusión de cromo hacia la aleación de circonio y a través de la oxidación externa del cromo en óxido de cromo;

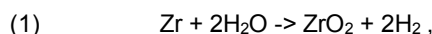
- el efecto beneficioso en condiciones oxidantes a 1200 °C de la capa intermedia de tantalio que desempeña el papel de una barrera de difusión: en comparación con la plaqueta testigo, la cantidad total de cromo que se difunde desde la capa externa hacia la capa interna de Zircaloy-4 se divide por aproximadamente 4 y eventualmente la duración de la capa externa puede multiplicarse por 2.

De manera general, la capa intermedia reduce o incluso suprime el fenómeno de difusión al aumentar la duración de la capa externa y, por ende, de la vaina de combustible nuclear correspondiente, principalmente en una situación de accidente como, por ejemplo, el desagüe de una piscina de almacenamiento de combustible usado, o la definida mediante los criterios de dimensionamiento de accidentes de tipo APRP.

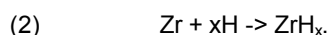
Por otra parte, el impacto de la capa intermedia en la difusión de cromo hacia la aleación de circonio también presenta la ventaja de demorar la formación de un eutéctico entre el circonio y el cromo por encima de 1330 °C y la obtención de una fase líquida en superficie, lo que permite evitar o limitar las consecuencias potencialmente negativas que podrían surgir en caso de incursión más allá de ~1320 °C.

2.4. Evaluación de la resistencia a la hidruación a 1000 °C.

La hidruación es un fenómeno que se produce en el interior de una vaina de combustible nuclear en condiciones nominales o en ciertas condiciones de accidente. La hidruación resulta de la sucesión de las siguientes reacciones (1) y (2): el circonio contenido en la vaina de combustible nuclear se oxida mediante agua presurizada o vapor de agua de acuerdo con la reacción



a continuación parte del hidrógeno liberado se difunde en la aleación de circonio de la vaina y puede formar un hidruro con el circonio que no se haya oxidado en la vaina de acuerdo con la reacción



El índice "x" indique que pueden formarse hidruros de estequiometría variable, siendo el índice en particular igual o inferior a 2.

De acuerdo con la cantidad global de hidrógeno y/o la temperatura, se precipitará la totalidad o parte del hidrógeno y el resto quedará solución sólida (incluido en la red cristalina circonio-alfa).

Por ejemplo, a 20 °C, la casi totalidad del hidrógeno se precipita en forma de hidruros, en tanto que su disolución puede ser total a alta temperatura (típicamente superior a 600 °C).

- 5 El hidrógeno en solución sólida, pero sobre todo en forma de precipitado de hidruro de circonio, tiene el inconveniente de disminuir la ductilidad de las aleaciones de circonio y, por lo tanto, de fragilizar la vaina, principalmente a baja temperatura. Esta debilitación es particularmente riesgosa cuando se procura alcanzar velocidades de combustión elevadas porque, a esas velocidades, se constata un crecimiento de la proporción de circonio oxidado de acuerdo con la reacción (1) y, por lo tanto, de la cantidad de hidruros formados de acuerdo con la reacción (2). Con frecuencia
10 provoca la corrosión de las aleaciones industriales habituales a niveles nefastos respecto de los criterios de seguridad e integridad de la vaina, y puede plantear problemas para el transporte y el almacenamiento posterior al uso.

- Observada en condiciones nominales sobre las aleaciones de circonio M5™ o Zirlo™ de una vaina de combustible nuclear, la hidruración suele observarse en una situación de accidente en el entorno de 1000 °C, o cerca de 800 °C para tiempos de oxidación más prolongados. El fenómeno, conocido como “breakaway”, está asociado a un aumento de la cinética de oxidación más allá de un tiempo crítico determinado. Resulta de la aparición de fisuras y/o de porosidades en la fase ZrO₂ vinculadas a la presencia de limitaciones generadas en la interfaz Zr/ZrO₂ probablemente vinculada a la transformación reversible de ZrO₂ cuadrático en ZrO₂ monoclinico. Las consecuencias de esta toma de hidrógeno son, al igual que en condiciones nominales, una debilitación del material en el entorno de 1000 °C, que podría conducir a su ruptura al producirse un enfriamiento o al volver a bajar la temperatura.

- 20 El fenómeno de rotura (o “breakaway”) se produce generalmente al cabo de 5000 segundos a 1000 °C para una aleación de circonio como Zircaloy-4 o M5™.

Para evaluar la resistencia a la hidruración de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con la invención, otra muestra de la plaqueta preparada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención permanece durante 15000 segundos en una atmósfera de vapor de agua a 1000 °C.

- 25 A modo de comparación, se realiza la misma prueba con una plaqueta testigo de Zircaloy-4 que se recubrió con un revestimiento de cromo del mismo espesor empleando un procedimiento de pulverización catódica convencional de acuerdo con el ejemplo 1 de WO 2013/160587.

Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 6A y 6B.

- 30 La Figura 6A muestra que la plaqueta testigo presenta una descamación local de la capa externa de cromo que está parcialmente oxidada en Cr₂O₃. La cantidad en hidrógeno disuelto en la plaqueta se mide mediante análisis del gas después de la fusión reductora en un analizador previsto a este fin, en lugar de la evaluación indirecta e imprecisa de acuerdo con el ejemplo 1 del documento WO 2013/160587: esta cantidad es aproximadamente 1000 ppm en masa. La plaqueta de Zircaloy-4 también comprende fases de estructura Zr-α(O) frágiles a baja temperatura a causa de la difusión de oxígeno en el Zircaloy-4. Por otra parte, se sabe que después de un enfriamiento con agua desde el dominio Bêta (>900-1000°C), el Zircaloy-4 pierde la ductilidad residual a baja temperatura (20-150°C), cuando la
35 cantidad en hidrógeno aumenta en masa más allá de aproximadamente 600 ppm.

- En cambio, la Figura 6B muestra que la plaqueta preparada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención presenta una capa de óxido Cr₂O₃ de espesor 5 veces más baja que para la plaqueta testigo. Además, la cantidad en hidrógeno disuelto es a lo sumo de 60 ppm a 80 ppm en masa y no aparece ninguna fase de estructura Zr-α(O) en el sustrato de circonio. La plaqueta tiene una ductilidad residual significativa porque su resistencia mecánica de aproximadamente 900 MPa y el modo de ruptura es dúctil transgranular con cúpulas y un alargamiento en ruptura de varios %. Estos resultados confirman la excelente resistencia a la hidruración de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con la invención, por ejemplo en las condiciones “post-breakaway”.

3. Geometría de la vaina de combustible nuclear de acuerdo con la invención.

- 45 La vaina de combustible nuclear obtenido mediante el procedimiento de fabricación de la invención se describe en referencia a las Figuras 7A y 7B, en el caso particular no taxativo de una geometría tubular.

- De acuerdo con un primer modo de realización de la invención, la vaina ilustrada mediante la Figura 7A se compone de una capa interna de circonio (1) cuya superficie interna delimita un volumen cerrado apto para recibir el combustible nuclear. La capa interna (1) forma un sustrato sobre el que se ubica una capa externa (2) compuesta de un material protector de cromo que permite mejorar la resistencia a la oxidación de la vaina a temperatura muy alta.
50

- De acuerdo con un segundo modo de realización ilustrado mediante la Figura 7B, la vaina puede proveerse de una capa intermedia (3) ubicada entre la capa interna (1) y la capa externa (2). En ese caso, la combinación de la capa interna (1) y de la capa intermedia (3) forma el sustrato. La capa intermedia (3) se compone de al menos un material intermedio como, por ejemplo, tantalito, apto para evitar o limitar la difusión de cromo de la capa externa (2) hacia la
55 capa interna (1).

De acuerdo con un tercer modo de realización no ilustrado, se coloca una vaina interno bajo la capa interna (1), y, por lo tanto, directamente enfrentado con el volumen apto para recibir el combustible nuclear.

- 5 De la descripción anterior surge que el procedimiento de la invención permite fabricar una vaina de combustible nuclear que presenta una mejora de la resistencia a la oxidación a temperatura muy alta. Los márgenes de seguridad adicionales obtenidos de esta forma permiten sobre todo evitar o demorar el deterioro de la vaina en caso de agravamiento o persistencia de la situación de accidente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear que comprende i) un sustrato que contiene una capa interna a base de circonio (1) revestida o no de al menos una capa intermedia (3) ubicada sobre dicha capa interna (1), y ii) al menos una capa externa (2) ubicada sobre el sustrato y compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo; procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - a) decapado iónico de la superficie del sustrato;
 - b) depósito de dicha al menos una capa externa (2) sobre el sustrato con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS) en el cual el magnetrón de cátodos se compone del material protector.
2. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la vaina comprende un revestimiento interno ubicado bajo dicha capa interna (1).
3. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha al menos una capa intermedia (3) está ubicada sobre dicha capa interna (1), realizándose las siguientes etapas sucesivas antes de la etapa a) de decapado:
 - a') decapado iónico de la superficie de dicha capa interna (1);
 - b') obtención de un sustrato mediante depósito de dicha al menos una capa intermedia (3) sobre dicha capa interna (1) con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón mediante pulsos de alta potencia (HiPIMS) en el cual el magnetrón de cátodos se compone de el al menos un material intermedio.
4. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, tras el depósito sobre el sustrato de la primera capa externa (2) con dicho procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b), al menos una parte de la o de las capa(s) externa(s) (2) adicional(es) se depositan en el curso de la etapa b) con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón de tipo diferente del HiPIMS que se realiza simultáneamente con dicho procedimiento de pulverización HiPIMS de acuerdo con la etapa b).
5. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha al menos una capa intermedia (3) se compone de al menos un material intermedio seleccionado entre tántalo, molibdeno, tungsteno, niobio, vanadio, hafnio o sus aleaciones.
6. Vaina de combustible nuclear con capa de interfaz que comprende:
 - i) un sustrato que contiene una capa interna compuesta de una aleación de circonio que comprende en masa de 100 ppm a 3000 ppm de hierro;
 - ii) al menos una capa externa (2) ubicada sobre el sustrato y compuesta de un material protector seleccionado entre el cromo o una aleación de cromo, y;
 - iii) una capa de interfaz dispuesta entre dicha capa interna (1) y la primera capa externa (2) y compuesta de un material interfacial que comprende al menos un compuesto intermetálico seleccionado entre $ZrCr_2$ de estructura cristalina cúbica, $Zr(Fe,Cr)_2$ de estructura cristalina hexagonal o $ZrFe_2$ de estructura cristalina cúbica.
7. Vaina de combustible nuclear de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la capa de interfaz tiene un espesor medio de 10 nm a 1 μm .
8. Vaina de combustible nuclear de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en la que la vaina comprende un revestimiento interno ubicado bajo dicha capa interna (1).
9. Vaina de combustible nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que cada una de dicha al menos una capa externa (2) tiene una estructura columnar.
10. Vaina de combustible nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la cual cada una de dicha al menos una capa externa (2) tiene un espesor de 1 μm a 50 μm .
11. Utilización de una vaina de combustible nuclear como se define mediante cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, para combatir la oxidación y/o la hidruración en una atmósfera húmeda que comprende agua.
12. Utilización de una vaina de combustible nuclear como se define mediante cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, para combatir la hidruración en una atmósfera hidrogenada que comprende hidrógeno.
13. Utilización para combatir la hidruración de acuerdo con la reivindicación 12, en la cual la atmósfera hidrogenada comprende además agua.

14. Utilización para combatir la oxidación y/o la hidruración de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la cual la atmósfera húmeda o la atmósfera hidrogenada está a una temperatura comprendida entre 1200 °C y 1300 °C.

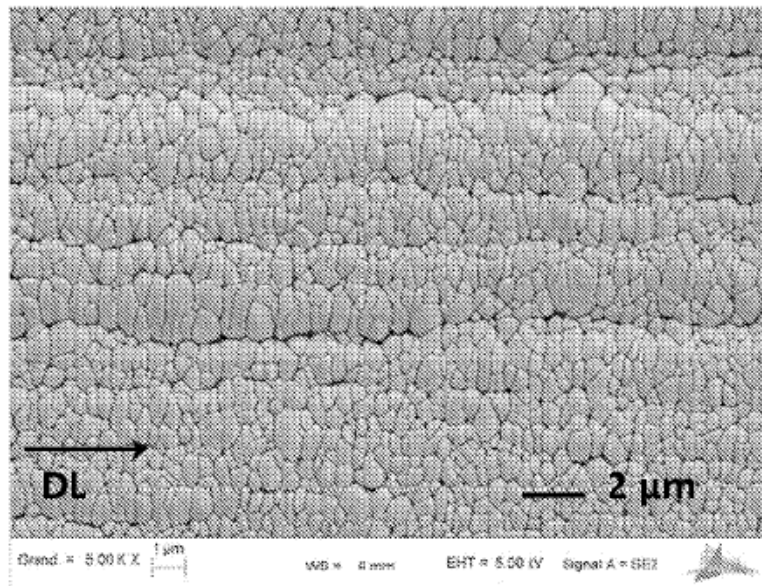


FIG. 1A

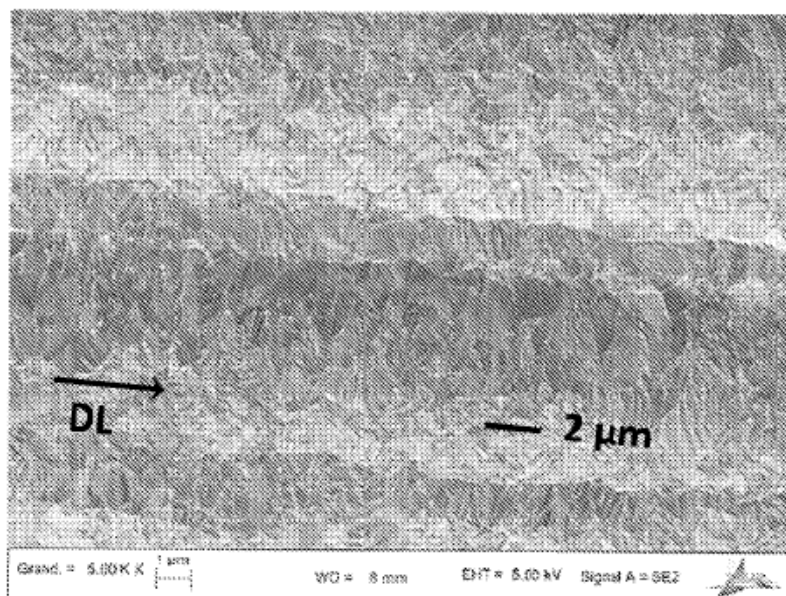


FIG. 1B

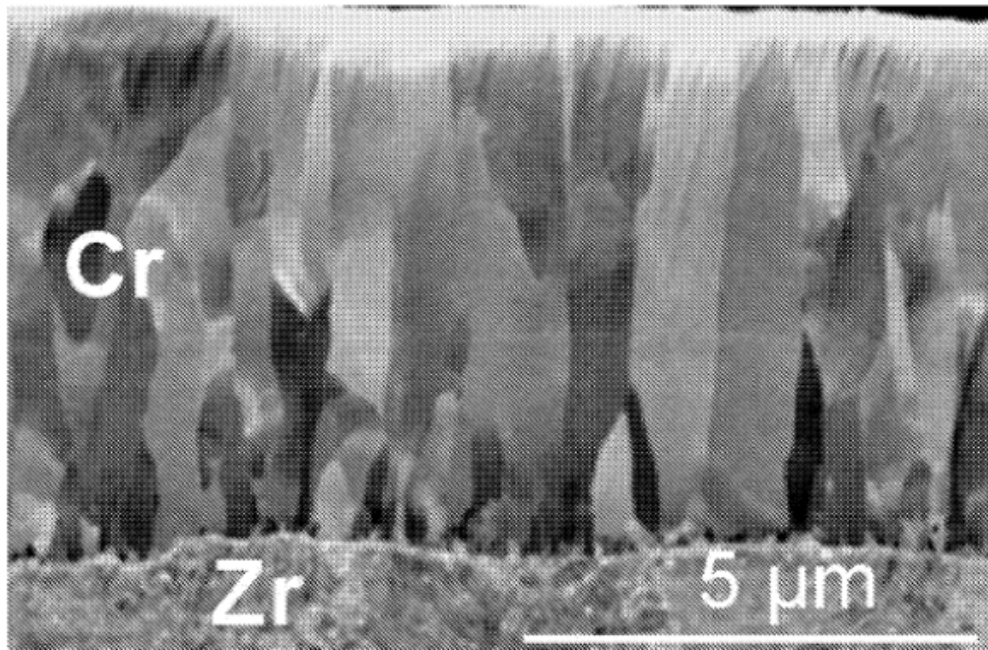


FIG. 1C

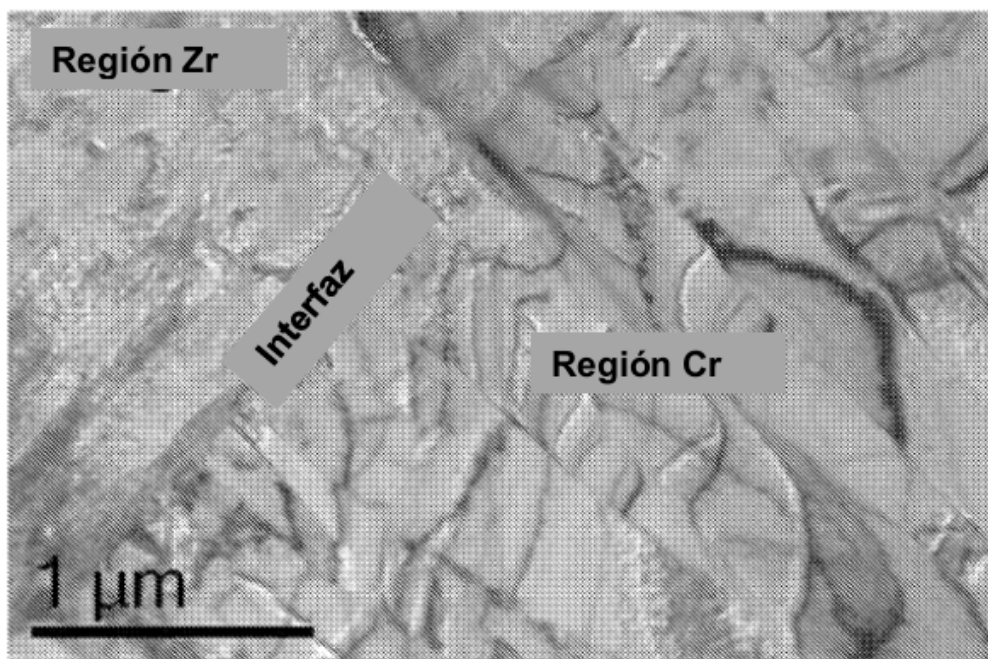


FIG. 1D

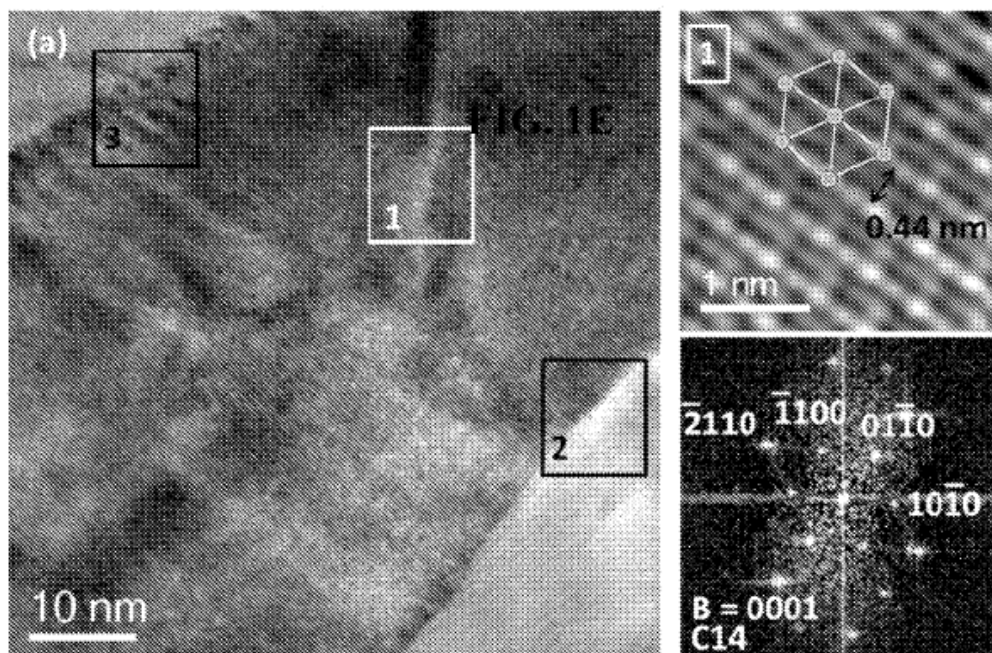


FIG. 1E

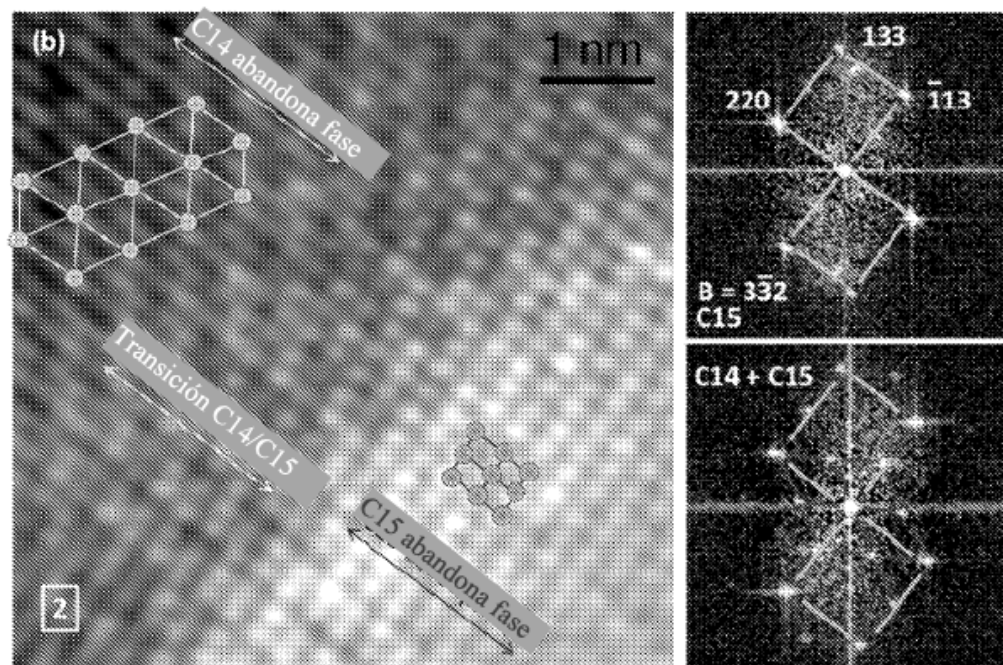


FIG. 1F

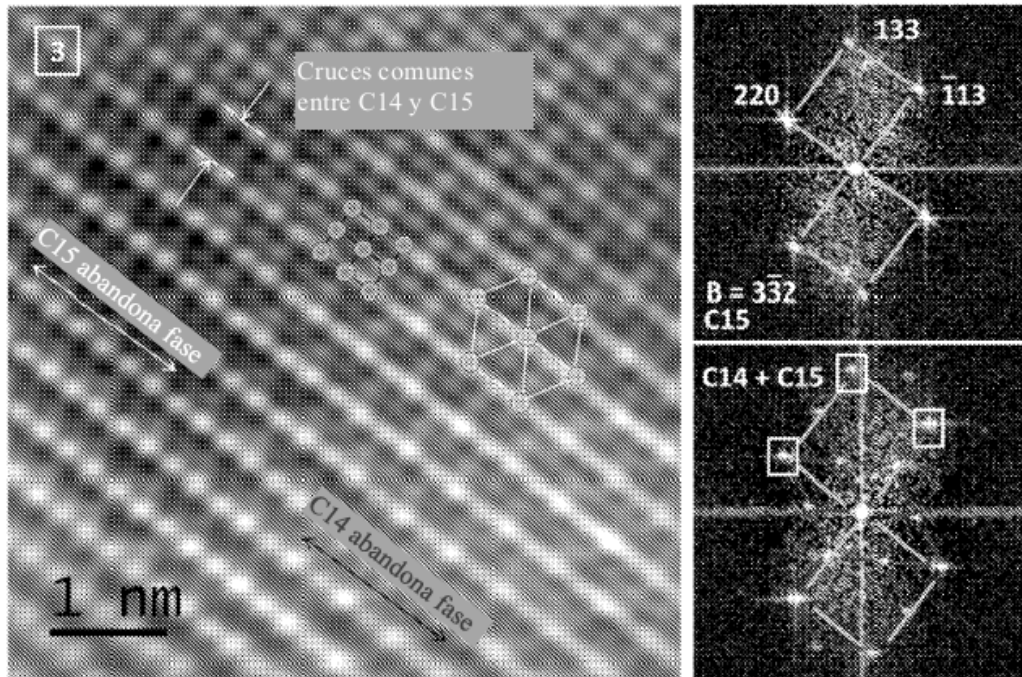


FIG. 1G

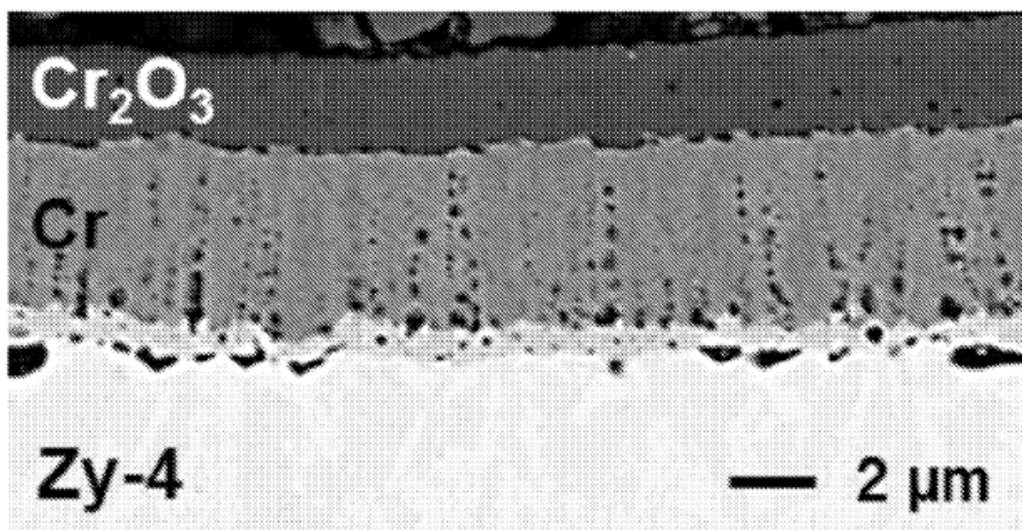


FIG. 2A

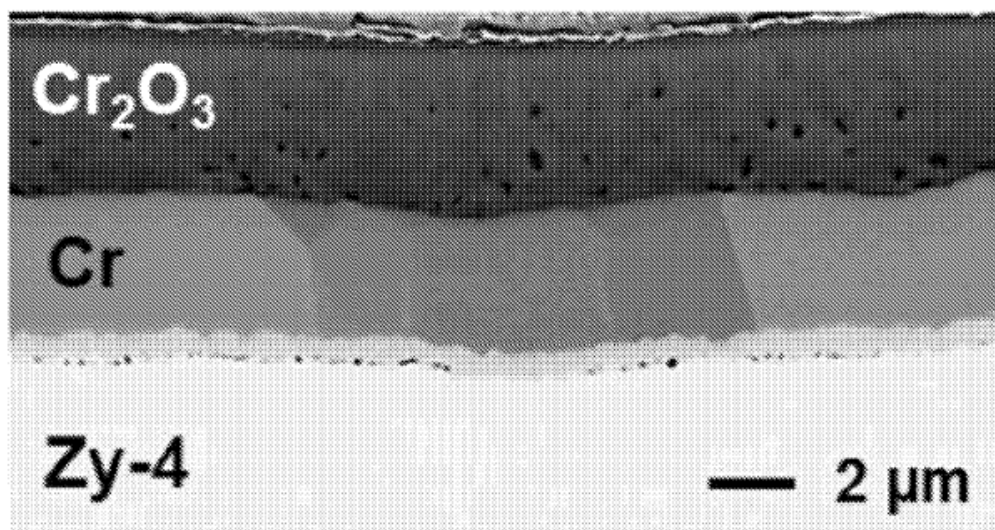


FIG. 2B

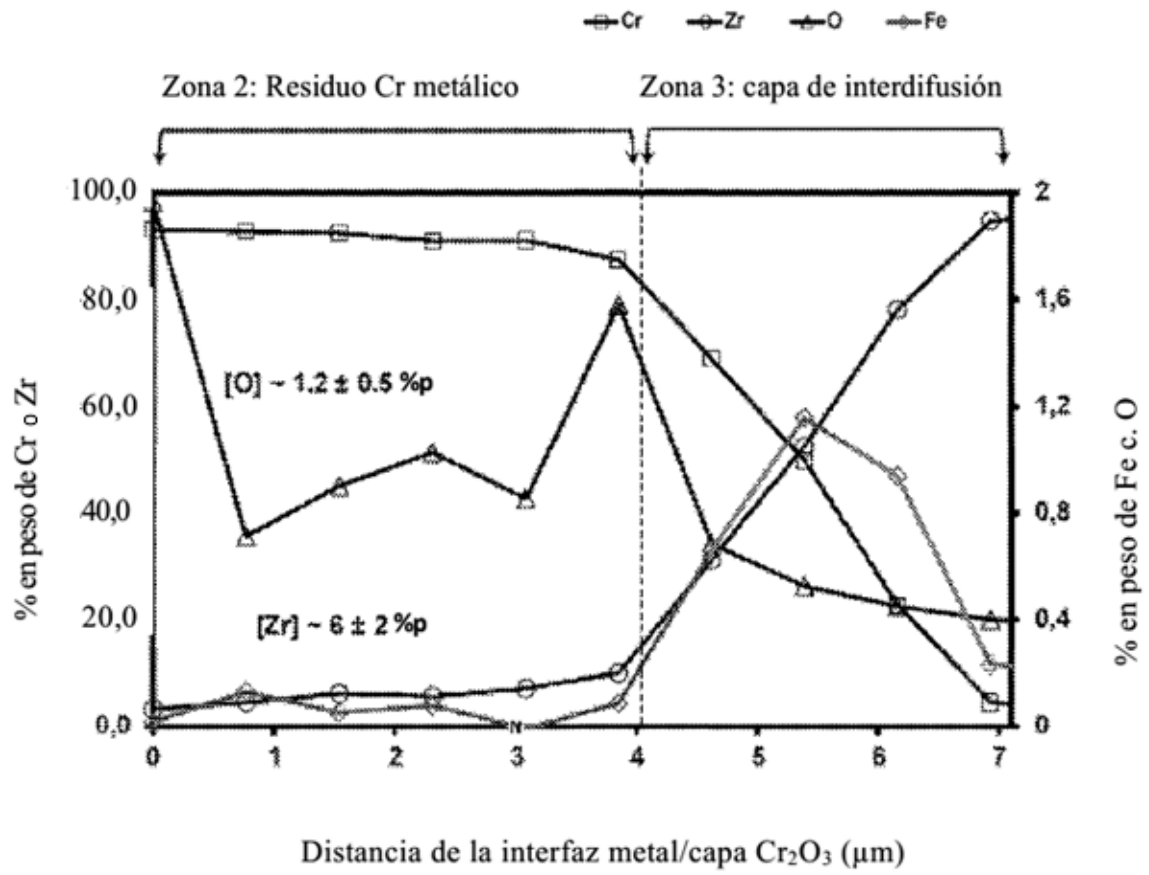


FIG. 3A

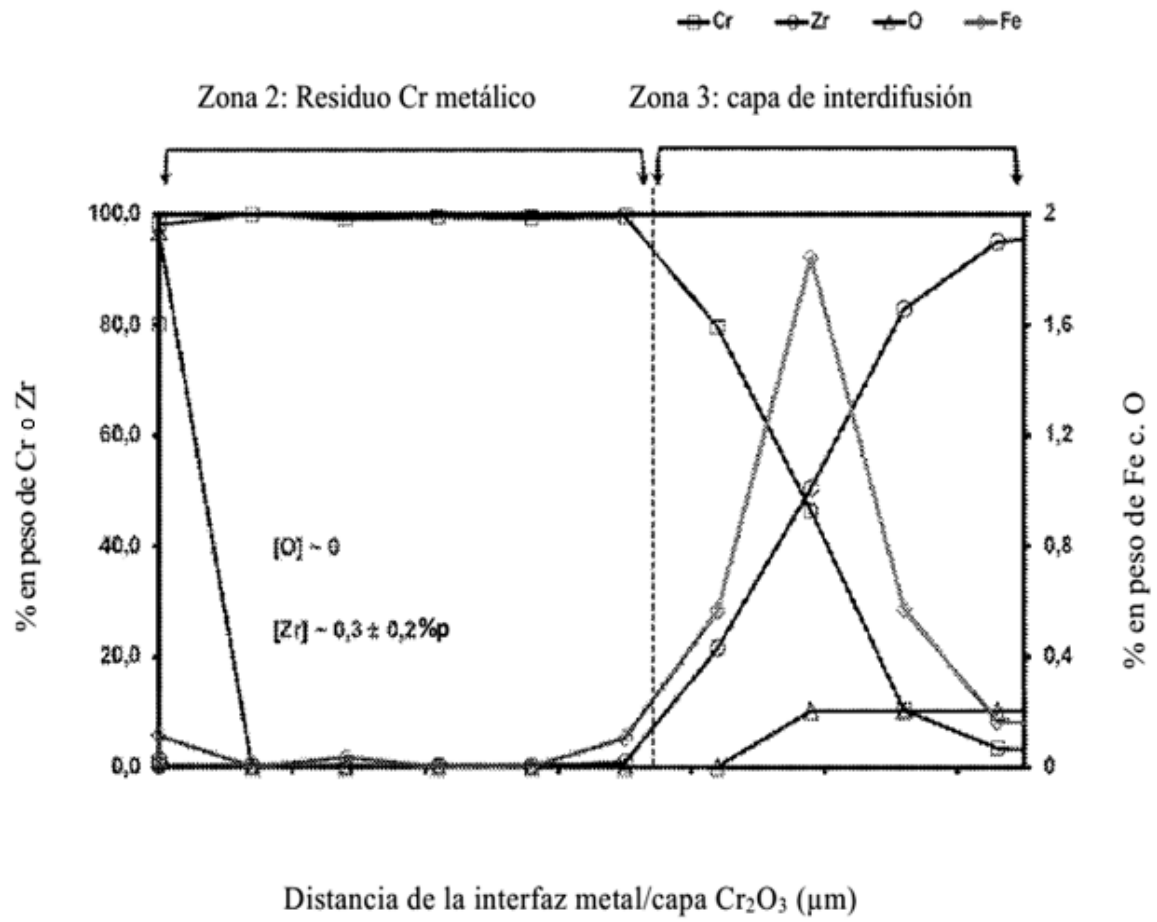


FIG. 3B

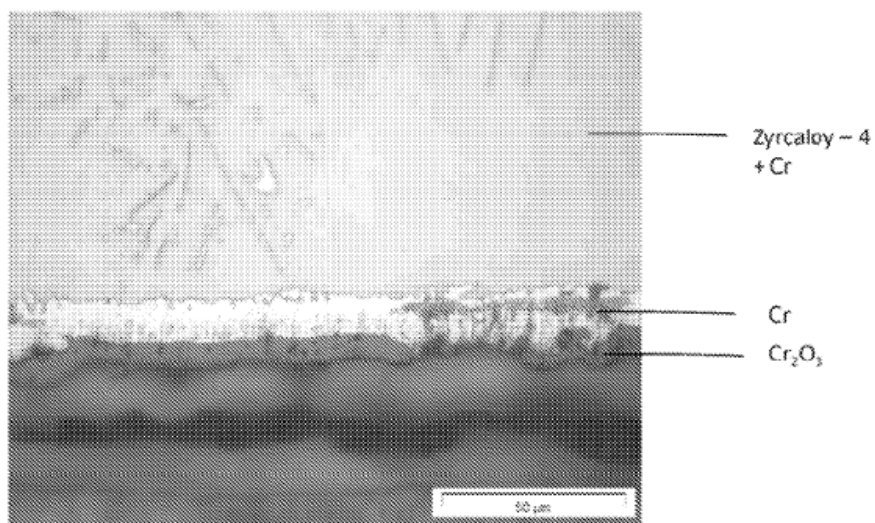


FIG. 4

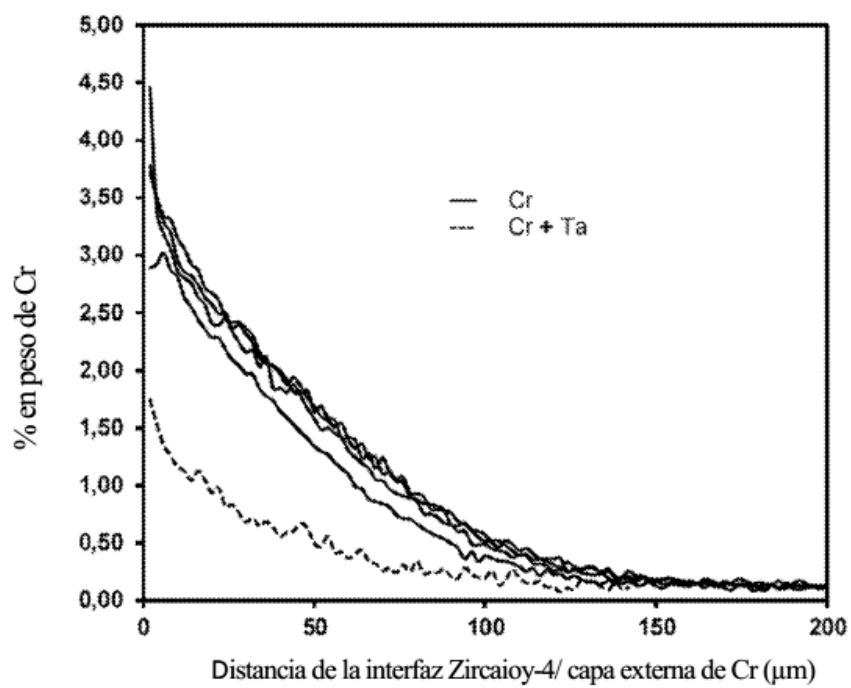


FIG. 5

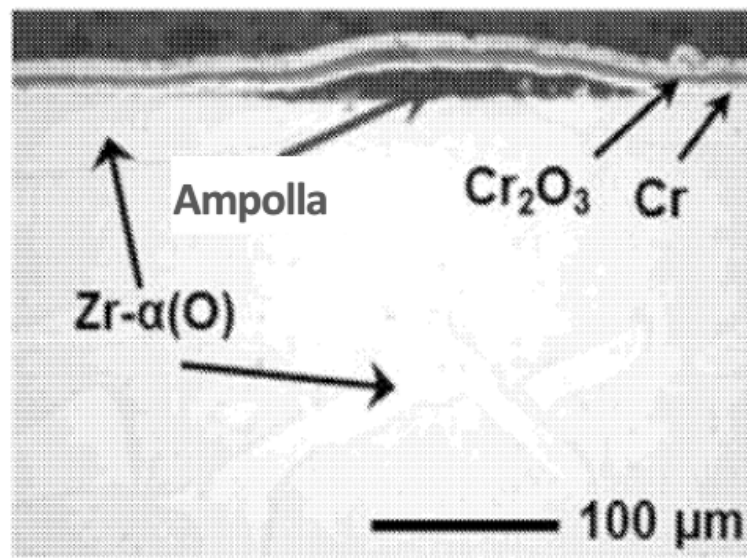


FIG. 6A

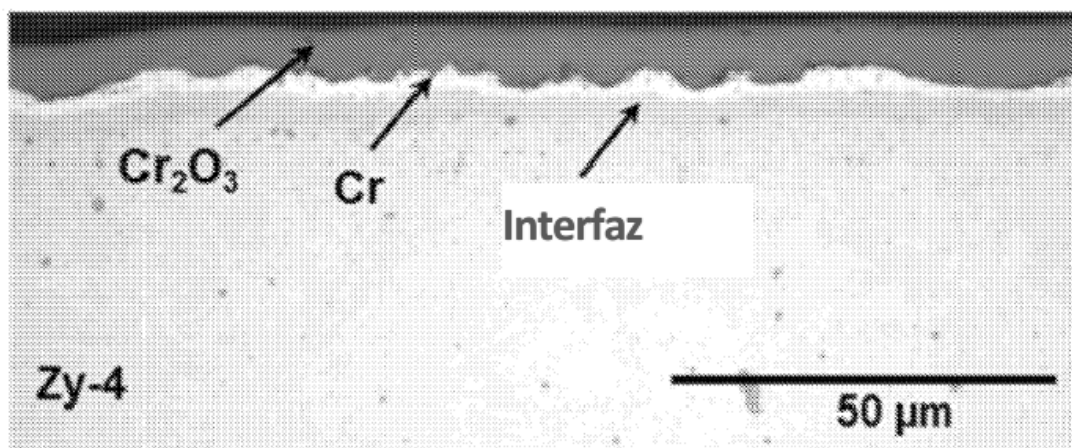


FIG. 6B

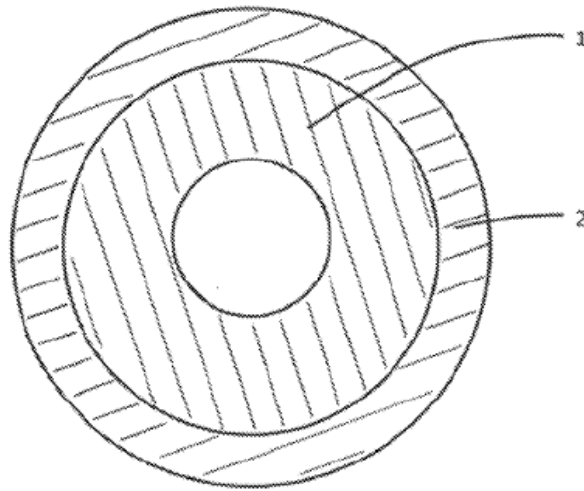


FIG. 7A

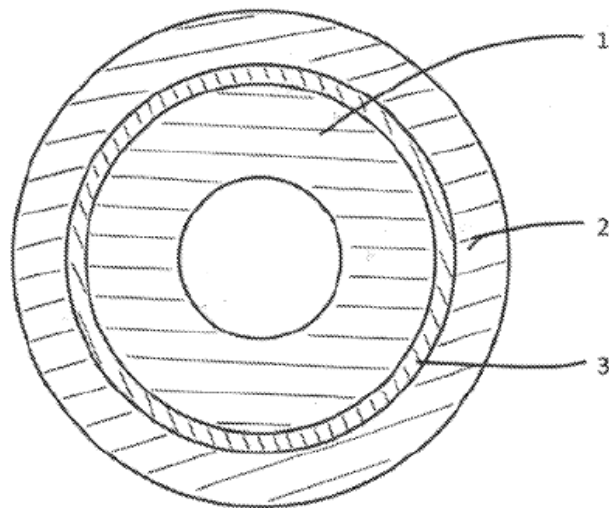


FIG. 7B