

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 348**

51 Int. Cl.:

G21C 3/20 (2006.01)

G21C 3/324 (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: **21.11.2013 PCT/US2013/071151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14133609**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13876570 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2917918**

54 Título: **Deposición de material protector integrado en un revestimiento de circonio para reactores nucleares por aplicación térmica de alta velocidad**

30 Prioridad:
07.11.2012 US 201213670808

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2019

73 Titular/es:
**WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC
(100.0%)
1000 Westinghouse Drive
Cranberry Township, PA 16066, US**

72 Inventor/es:
**MAZZOCCOLI, JASON, P.;
LAHODA, EDWARD, J. y
XU, PENG**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 348 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

Deposición de material protector integrado en un revestimiento de circonio para reactores nucleares por aplicación térmica de alta velocidad

Antecedentes

5 1. Campo

La presente invención se refiere a la deposición por impregnación protectora integrada en un revestimiento nuclear.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 La exposición del revestimiento de circonio al ambiente de agua a alta temperatura y alta presión en un reactor nuclear puede provocar la corrosión (oxidación) de la superficie y la consiguiente hidruración (debido a la liberación de hidrógeno en el metal por la reacción de oxidación con agua) del revestimiento en masa, que en última instancia conduce a la fragilidad del metal. Este debilitamiento del metal puede afectar negativamente el rendimiento, la vida útil y el margen de seguridad del núcleo de combustible nuclear. Teniendo esto en cuenta, se han realizado muchos intentos de recubrir la superficie exterior de circonio con una o más capas de varios materiales, por ejemplo, *Knight et al.*, *Bryan et al.*, *Van Swam* y *Lahoda et al.* (Patentes Norteamericanas números 6.231.969; 5.171.520; 6.005.906; 15 y 7.815.964, respectivamente). La simple inclusión de un recubrimiento resistente a la oxidación en la superficie de circonio, en teoría, puede proteger el sustrato de circonio del ambiente del reactor; sin embargo, la fuerte adherencia del recubrimiento al sustrato de circonio es problemática debido a una capa de oxidación fina que siempre existe sobre la superficie del circonio como se muestra en la figura 1 de la técnica anterior. Estos procesos de la técnica anterior a menudo dan como resultado que el recubrimiento se descame o se fragmente de la superficie del óxido cuando el revestimiento recubierto es expuesto a las condiciones operativas del reactor de la técnica anterior.

20 El documento de *Knight et al.* revela un recubrimiento discreto, tal como Ti_3SiC_2 con menos del 30% de porosidad con un grosor comprendido entre 0,005 mm 0,127 mm. El documento de *Bryan et al.* revela el calentamiento inicial del revestimiento de 300°C a 400°C, y la pulverización por llama de una mezcla de circón, aproximadamente de 30 micrómetros de diámetro y aglomerante de vidrio, menos de 10 micrómetros, para proporcionar un recubrimiento intermezclado discreto sobre el revestimiento.

30 El documento de *Lahoda et al.* revela la abrasión de la superficie del revestimiento de circonio para eliminar los óxidos y depósitos de la superficie, y la pulverización de boro, gadolinio, hafnio, erbio, HfB_2 , ZrB_2 , Gd_2O_3 , o Er_2O_3 o sus mezclas - todos venenos quemables que tienen tamaños de partículas de 1 micrómetro a 250 micrómetros, a una velocidad de 457 m/s a 762 m/s. Esto inicia un cambio de fase superficial en la superficie exterior del revestimiento, con lo que se produce una fusión molecular (enlace entre átomos o formación de cráteres) y las partículas impactantes proporcionan un recubrimiento de superficie impactada que todavía es discreto. El documento de *Van Swan* proporciona "recubrimientos" discretos / capas de revestimientos de circonio con diferentes contenidos de oxígeno, tantas como hasta tres.

35 El documento de *Knight et al.* también describe procesos de recubrimiento que varían desde inmersión / pintura, adsorción química y pulverización térmica. El documento de *Bryan et al.* (Patente Norteamericana número 5.301.211) describe un aparato de pulverización catódica de magnetron lineal para recubrir uniformemente el revestimiento nuclear de aleación de circonio en una atmósfera de gas argón. Se menciona una variedad de materiales de recubrimiento, incluyendo TiN , $TiAlN$, TiC y $TiCN$ en el documento de *Coker et al.* (Patente Norteamericana número 4.049.841) generalmente enseñando técnicas de pulverización con plasma y llama.

40 El documento de *Cabrero et al.* (Publicación de la Solicitud de Patente Norteamericana número US2011/0170653A1) revela un revestimiento total o parcialmente hecho de un compuesto de una matriz Über de fibra cerámica de SiC, generalmente en forma de orientación aleatoria, tejidos, tramas o fieltros. Esto puede incluir varias capas superpuestas. Esta matriz incluye un carburo, por ejemplo, TiC y Ti_3SiC_2 .

45 El documento de *Lahoda et al.* (US 2011/0002434 A1) revela un artículo fabricado aplicando un veneno quemable sobre el revestimiento de una barra de combustible nuclear, que implica hacer rotar una barra de combustible nuclear, eliminando opcionalmente uno o más óxidos y / o depósitos superficiales en la superficie exterior de la barra de combustible nuclear pulverizando un material abrasivo sobre la barra de combustible nuclear por medio del dispositivo de aplicación mientras se ajusta la posición del dispositivo de aplicación en relación con la barra de combustible nuclear, y aplicando las partículas de veneno quemable sobre la superficie exterior de la barra de combustible nuclear pulverizando el veneno quemable sobre la barra de combustible nuclear por medio del dispositivo de aplicación mientras se ajusta la posición del dispositivo de aplicación en relación con la barra de combustible nuclear, en el que las partículas de veneno quemable se aplican a una velocidad suficiente para causar la adhesión a la superficie exterior del revestimiento.

El documento de Lutz et al. (US 2010/0014624 A1) revela proporcionar un recubrimiento delgado y adherente sobre las superficies de los componentes de los reactores nucleares, que se sabe que causan un aumento de la corrosión en las estructuras de aleaciones de circonio adyacentes, y procedimientos para reducir la corrosión incrementada.

5 Lo que se necesita es un nuevo tipo de medios de protección; un objeto principal de esta invención es proporcionar esto y resolver los problemas que se han descrito más arriba.

Sumario

10 Los problemas anteriores se han resuelto y los objetos se han logrado proporcionando un revestimiento cilíndrico para un reactor nuclear de aleación de circonio como se reivindica en la reivindicación 1, estando sometido el revestimiento a un entorno para un reactor nuclear y teniendo una superficie interna y un volumen interno de aleación de circonio, una superficie externa y un volumen externo de un material protector, seleccionado del grupo que consiste en cerámica de *Ti - Al - C*, aleación a base de hierro, una clase de materiales de Nanosteel Super Hard Steel® (en la presente memoria descriptiva denominado Nanosteel®), o una aleación que comprende solo una mezcla de *Zr - Al*, y un volumen intermedio integrado de óxido de circonio, circonio, y material protector que impacta a una velocidad superior a la velocidad del sonido, en el que la densidad más alta del material protector se encuentra en la superficie exterior del revestimiento para proteger el revestimiento del ambiente del reactor y cualquier oxidación adicional del circonio, en el que el volumen intermedio proporciona integridad estructural para el revestimiento.

15 La invención también reside en un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 12, para formar una red integrada de gradiente de partículas protectoras dentro de la capa de *ZrO₂* y el tubo de base de *Zr* del de revestimiento para un reactor nuclear que comprende las etapas de: proporcionar un revestimiento para un reactor nuclear de aleación de *Zr* que tiene una capa de *ZrO₂*; proporcionar un material protector; opcionalmente calentar el revestimiento del reactor nuclear; cargar el material protector en un aparato híbrido de deposición por pulverización termo - cinética o de pulverización térmica en frío; e impactar a alta velocidad el revestimiento del reactor nuclear con el material protector para que impacte a través de la capa de *ZrO₂* y en la base de aleación de *Zr* para proporcionar una red integrada de gradiente de partículas protectoras, partículas protectoras más el *ZrO₂* y *Zr* y una base de *Zr*.

Breve descripción de los dibujos

Una comprensión adicional de la invención se puede obtener a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferentes cuando se lee junto con los dibujos adjuntos, en los que:

30 la figura 1 es una sección transversal esquemática idealizada de un revestimiento nuclear con recubrimiento protector de la técnica anterior;

la figura 2 es una sección transversal esquemática idealizada de la red integrada de gradiente protectora que se mezcla con *ZrO₂* y que penetra en el interior del sustrato de *Zr*

35 la figura 3A es una realización de una sección transversal esquemática de un compuesto de vainas nucleares de aleación de circonio que tiene al menos dos vainas, conteniendo el compuesto escamas de óxido de circonio en su superficie exterior; las pastillas de combustible estarían contenidas en el centro de la vaina;

40 la figura 3B es una sección transversal esquemática de la vaina de la figura 3A en la que, por motivos de simplicidad, se muestra una vaina; la vaina es impactada por partículas a base de titanio o hierro, o partículas de aleación de *Zr - Al* a elevada velocidad desde una fuente de partículas a una superficie de circonio calentada de la figura 3A;

la figura 3C es la vaina nuclear de aleación de circonio finalizada de la figura 3B en la que las partículas impactan contra el tubo recubierto de óxido y, finalmente, forma un cráter en el circonio al penetrar y mezclarse con las escamas de óxido, formando un gradiente de partículas en la capa intermedia / media de la vaina de aleación de circonio; y

la figura 4 ilustra un diagrama de flujo esquemático del procedimiento de la presente invención.

45 Descripción de la realización preferente

Los solicitantes han descubierto un proceso híbrido de deposición termo - cinética en conjunto con cerámica de *Ti - Al - C* (tal como *Ti₂AlC* o alguna otra variante elemental del mismo) o aleaciones a base de hierro (que pueden ser amorfas, semi - amorfas o aleaciones metálicas que pueden contener elementos adicionales, tales como *Al* o *C* o *Cr*), Nanosteel®, o una aleación *Zr - Al* que se puede usar para formar una capa de gradiente integrado que comprende la aleación cerámica o metálica mezclada con el óxido de la superficie, que penetra en el sustrato de circonio para formar una matriz adherente robusta que protege al metal de circonio de la oxidación en masa destructiva cuando se expone a las condiciones del reactor. Este enfoque de deposición utiliza una combinación de calor y

energía cinética para impulsar la aleación cerámica o metálica al interior de la superficie del sustrato. El material puede ser calentado por encima de su punto de fusión durante el proceso de deposición, sin embargo, este no es un requisito funcional para formar la capa de gradiente, y como tal, la realización de esta invención incluye la deposición por debajo o por encima del punto de fusión del material de deposición. Un esquema de la técnica de deposición se muestra en las figuras 2 y 3.

En general, la invención utiliza la deposición termo - cinética (que incluye una aplicación de pulverización en frío) para formar gradientes de ZrO_2 - aleación amorfa / semi - amorfa / metálica vítrea mixta en base a hierro o cerámica mixta $Ti - Al - C - ZrO_2$ o gradientes de Nanosteel®, o gradientes de aleación de $Zr - Al$ en el interior, no solamente en la superficie del revestimiento de circonio de grado nuclear. Las aleaciones en base a hierro resistentes a la oxidación o cerámicas en base a $Ti - Al - C$, o aleaciones de $Zr - Al$ se distribuyen directamente en / dentro / penetrando en la capa de óxido que está presente en todas las superficies de circonio desprotegidas. La presencia de esta red depositada da como resultado un gradiente que emana de la superficie del revestimiento que elimina efectivamente la oxidación en masa y la hidruración del circonio tras la exposición a un reactor de agua presurizada (PWR) o a las condiciones de un reactor de agua en ebullición (BWR). La técnica de deposición en sí misma es un proceso híbrido termo - cinético o de pulverización en frío en el que los materiales se calientan y se impulsan de alguna manera optimizada hacia el sustrato de Zr . El término "deposición termo - cinética híbrida" se define como un proceso en el que un gas a alta velocidad impulsa partículas del material protector al interior de las capas de óxido de superficie y de circonio en la masa subyacente a una velocidad mayor que la del sonido (> 340 m/s). Los tamaños de partícula se eligen para que sean lo suficientemente grandes como para penetrar profundamente en la capa límite formada por el chorro de gas que fluye alrededor del tubo, la capa de óxido y el material de aleación de tubos no oxidado, pero son lo suficientemente pequeños para interactuar con el material estructural del tubo y las otras partículas protectoras para formar una capa protectora impermeable.

Esto puede o no fundir el material a medida que se deposita, dependiendo de la temperatura de aplicación. La aplicación de pulverización termo - cinética o en frío en combinación con cualquiera de los materiales que se han mencionado más arriba da como resultado una interfaz libre de óxido entre el circonio y el ambiente del reactor. De esta manera, el revestimiento de circonio se imparte con una mayor resistencia a la corrosión, lo que proporciona una mejora significativa en el rendimiento y la seguridad.

Un tamaño de partícula protectora aplicable es de 1 a 500 micrómetros para las técnicas de frío así como de calor. Las temperaturas de pulverización en frío son de $250^{\circ}C - 1.200^{\circ}C$. El material es propulsado utilizando un gas inerte presurizado (para evitar la oxidación excesiva de la superficie de circonio) tal como N_2 , He , o Ar . Las velocidades de pulverización típicas superan la velocidad del sonido, > 340 m/s. HVOF (combustible de oxígeno a alta velocidad) y la temperatura de aplicación es de $800^{\circ}C - 2.800^{\circ}C$. La velocidad del pulverizado excede la velocidad del sonido, > 340 m/s, preferiblemente de 400 m/s a 1.200 m/s, lo más preferiblemente de 450 m/s a 1.000 m/s. El queroseno es un material propulsor, mientras que otras especies tales como el propileno, el acetileno, el gas natural u otros gases o líquidos combustibles también pueden ser utilizados. El HVOF (o pulverización en frío) también se puede hacer que rodee el sustrato en un ambiente inerte para reducir o eliminar la oxidación de la superficie durante la deposición.

Se hace referencia a continuación a la figura 1 que muestra el recubrimiento discreto de la técnica anterior en una superficie de ZrO con capas de ZrO_2 . La superficie en este caso es la mitad superior de un tubo de revestimiento nuclear. El sustrato de Zr se muestra como 10, y la capa de ZrO_2 (óxido de superficie) como 14 y la capa con recubrimiento protector superior discreto como 16.

La figura 2 es un esquema general del objeto de la invención, con sustrato de Zr 10, mezcla de material depositado de material protector + ZrO_2 penetrando en el sustrato de Zr - todo se muestra como 20 y la porción externa de alta densidad del material protector como 22.

El enfoque de recubrimiento de la técnica anterior 1 solo aplica material encima de la *capa de ZrO_2* , lo que da como resultado una mala adherencia y fallo potencial. La técnica de deposición integrada de esta invención, las figuras 2 y 3, mezcla material resistente a la oxidación directamente en la capa de ZrO_2 que por último penetra en el mismo sustrato de Zr lo que da como resultado una fuerte adhesión y una superficie densa resistente a la oxidación que protege el sustrato subyacente del ambiente del reactor. Existen "cráteres" sustanciales del material a través del ZrO_2 que son debidos a la fuerza cinética con la que se aplica el material protector. Llega con suficiente energía / fuerza cinética para penetrar en la capa delgada de óxido que existe en la superficie del revestimiento.

Las figuras 3A - 3C muestran el proceso y el resultado de esta invención con más detalle. La figura 3A es un esquema de un revestimiento para un reactor nuclear de aleación de circonio cilíndrico 30 que tiene un eje 32 en un entorno normal de H_2O durante la operación o, aire ambiente normal, en el que invariablemente crece un recubrimiento de óxido 34, en este caso ZrO_2 puesto que el revestimiento 30 está hecho con más del 95% de aleación de Zr 36. El orificio del cilindro se muestra como 38. Esta es la situación inicial. El recubrimiento / capa de óxido 34 generalmente tiene un grosor de 10 nanómetros, lo que se traduce en varias capas atómicas de ZrO_2 si solo se

expone al aire y está compuesto de un recubrimiento de material razonablemente apretado pero todavía poroso de ZrO_2 adherido a la superficie superior 40 del revestimiento antes de su uso.

La figura 3B ilustra el proceso de "alta velocidad", que significa hasta $3\frac{1}{2}$ veces la velocidad del sonido, haciendo impactar el material protector 42 usando técnicas de deposición termo - cinética, que en algunos casos pueden usarse primero para calentar inicialmente el revestimiento del reactor a una temperatura de la superficie superior exterior de $200^\circ C$ a $400^\circ C$ en una atmósfera no oxidante, permaneciendo el interior sustancialmente más frío, e impactando contra el material protector a una velocidad mayor que la velocidad del sonido > 340 metros / segundo, combinando dicha velocidad y el calentamiento para efectuar un impacto extremadamente alto directamente a través de las escamas de ZrO_2 34 y profundamente en la aleación de Zr 36, formando un cráter sustancial y una red adherente, que se muestra en la figura 3C.

El tamaño de partícula del material protector debe ser relativamente grande para crear un impacto masivo y un cráter sustancial del material de aleación de Zr 36, pero lo suficientemente pequeño como para permitir que las interacciones partícula a partícula formen una capa estanca e impermeable. El tamaño de partícula es generalmente de 1 micrómetro a 500 micrómetros, preferiblemente de 10 micrómetros a 100 micrómetros. Por debajo de 1 micrómetro, el efecto de impacto será menos efectivo, lo que llevará a una pérdida excesiva de partículas y a una penetración insuficiente.

Las partículas protectoras pueden ser cerámica de $Ti_xAl_yC_z$ en la que $x = 2$ a 4 ; $y = 1$ a 1 y $z = 1$ a 3 ; o aleación a base de hierro $Fe_xAl_yCr_z(G)$ en la que $x = 0$ a 70 , $y = 0$ a 30 , y $z = 0$ a 30 y (G) se compone de cualquier número de constituyentes menores que pueden incluir los elementos *Ni, Si, Mn, Mo, P, S, Co, W, B* o *C*. Las partículas protectoras también pueden ser Nanosteel®, que tiene la composición: química del material (% en peso); $Cr < 25\%$; $W < 15\%$; $Nb < 12\%$; $Mo < 6\%$; $B < 5\%$; $C < 4\%$; $Mn < 3\%$; $Si < 2\%$; y *Fe* el resto. Además, las partículas depositadas podrían tener una formulación que se compone de una aleación de Zr - Al, en la que Al puede comprender hasta el 99,9% de átomos de la aleación. Sin embargo, las partículas protectoras preferidas son *Ti - Al - C*, y la formulación más preferida es Ti_2AlC . Ti_2AlC se prefiere porque es resistente a la corrosión a $> 1.250^\circ C$. Estas capas protectoras integradas también sirven para mejorar la fiabilidad del combustible y la economía del ciclo del combustible porque son duras y resisten el desgaste. Además, estas capas tienen una capacidad de temperatura muy alta que permite una mejor resistencia a la corrosión y, por lo tanto, son más tolerantes a los accidentes en condiciones de accidentes a altas temperaturas.

Haciendo referencia a continuación a la figura 3C, el revestimiento para un reactor nuclear de gradiente de protección depositado híbrido termo - cinético final. Como se puede ver, el material de protección 42 permea / infiltra como una red integrada de gradiente. Como se puede ver, el material protector 42 ha penetrado en el recubrimiento de óxido 34 que se muestra en desorden y está intermezclado con el material protector en una porción intermedia Z, en la que X es el diámetro total del revestimiento del reactor nuclear 30, mientras que Y es el diámetro del orificio cilíndrico 38 y Q es la mezcla de la parte externa de ZrO_2 y el material protector, estando la mayor densidad de material protector en el exterior final 44 del revestimiento del reactor nuclear. El agua refrigerante del reactor se muestra por medio de la flecha 46. Como un medio para evaluar las distancias, si $X - Y = 1.000$ unidades; $2Z = 1$ a 10 unidades = impregnación; y $Q = 100$ a 600 unidades de partículas externas + óxido + aleación de Zr.

Haciendo referencia a la figura 4, se muestra esquemáticamente el procedimiento de la invención. En esa figura 4, se proporciona un material de revestimiento 60. Opcionalmente, calentar 62 el revestimiento del reactor nuclear. Cargar el material protector en un aparato híbrido de deposición por pulverización termo - cinética o de pulverización en frío 64. Impactar a alta velocidad 66 el revestimiento del reactor nuclear con el material protector, para impactar a través de la capa de ZrO_2 y en el interior del tubo de base de Zr como se muestra en la figura 3C; proporcionar una red integrada de gradiente 68 de partículas protectoras, partículas protectoras más ZrO_2 y Zr y una base de Zr.

Ejemplos: Múltiples "probetas" de circonio de 48 mm de largo, 10 mm de ancho y 3 mm de grosor se depositaron con material resistente a la oxidación utilizando el proceso que se ha descrito en los párrafos anteriores. El Ti_2AlC se depositó utilizando HVOF (combustible de oxígeno a alta velocidad) en las probetas a una temperatura de la llama de aproximadamente $2.760^\circ C$, aunque la temperatura de las partículas no tendía a alcanzar este valor. Se utilizó queroseno como combustible. El rango de tamaño de las partículas de Ti_2AlC fue de $10 \mu m$ a $60 \mu m$ y la velocidad de pulverización fue de aproximadamente 600 m/s - 800 m/s. La tecnología de boquilla utilizada en este proceso de pulverizado imita la de un motor de cohete.

Se aplicó polvo Nanosteel® con un tamaño nominal de $15 \mu m$ a $53 \mu m$ usando una técnica de pulverización en frío (que también es un tipo de procedimiento de deposición termo - cinética híbrida) con una temperatura de deposición que osciló entre $500^\circ C$ y $900^\circ C$, aunque la temperatura de la partícula no tendió a alcanzar este valor. La velocidad de las partículas de pulverización en frío tenía un rango entre 680 m/s - 1.050 m/s y se ejecutó utilizando gas nitrógeno presurizado.

En ambas aplicaciones, las probetas de circonio no se calentaron a propósito durante el proceso de deposición. Las probetas de circonio se colocaron en un autoclave durante 28 días a $426,6^\circ C$ y $103,42$ bar para simular la exposición

5 acelerada a las condiciones de alta temperatura y presión de un reactor nuclear. Los resultados de estas pruebas de autoclave muestran que la técnica de deposición en combinación con los materiales que se han descrito más arriba puede evitar la oxidación en masa de la superficie de circonio en un entorno de reactor. Las fotomicrografías mostraron un gradiente / impregnación impactando dentro de las "probetas" de circonio que se mezclan con el óxido de circonio, como se muestra en las figuras 2 y 3C.

Aunque las realizaciones específicas de la invención se han descrito en detalle, los expertos en la materia apreciarán que diversas modificaciones y alternativas a esos detalles podrían desarrollarse a la luz de las enseñanzas generales de la divulgación. Por consiguiente, las realizaciones particulares desveladas pretenden ser solo ilustrativas y no limitativas en cuanto al alcance de la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento cilíndrico (30) de aleación de circonio para un reactor nuclear, sujeto a un entorno de reactor nuclear (46), teniendo el revestimiento (30) una superficie interna y un volumen interno de sustrato de aleación de circonio (36), una superficie externa y un volumen externo de un material protector (42) seleccionado del grupo que consiste en cerámica de *Ti - Al - C*, aleación a base de hierro, una aleación a base de hierro que tiene la composición:

Cr < 25% en peso, *W* < 15% en peso, *Nb* < 12% en peso, *Mo* < 6% en peso, *B* < 5% en peso, *C* < 4% en peso, *Mn* < 3% en peso, *Si* < 2% en peso, y el resto *Fe* o una aleación que consiste en *Zr - Al*, y

caracterizado por

un volumen intermedio integrado (*Z*) de óxido de circonio, circonio y el material protector formado por deposición cinética de partículas de material protector que han penetrado en el sustrato de aleación de circonio y se han mezclado con óxido de circonio en superficie,

formando el citado volumen intermedio integrado una capa de gradiente integrada

en el que la densidad más alta del material protector (42) está en la superficie externa del revestimiento para proteger el revestimiento del entorno del reactor (46) y cualquier oxidación adicional del circonio, y en el que el volumen intermedio integrado (*Z*) está estructurado para proporcionar integridad estructural para el revestimiento.
2. El revestimiento cilíndrico (30) para el reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que las partículas de material protector (42) son una cerámica de *Ti - Al - C*.
3. El revestimiento cilíndrico (30) para el reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que el material protector (42) es una aleación a base de hierro.
4. El revestimiento cilíndrico (30) del reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que las partículas de material protector (42) son una aleación a base de hierro que tiene la composición: *Cr* < 25% en peso, *W* < 15% en peso, *Nb* < 12% en peso, *Mo* < 6% en peso, *B* < 5% en peso, *C* < 4% en peso, *Mn* < 3% en peso, *Si* < 2% en peso, y *Fe* el resto.
5. El revestimiento cilíndrico (30) del reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que las partículas de material protector (42) son una aleación de *Zr - Al*.
6. El revestimiento cilíndrico (30) del reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula del material protector (48) está entre 1 µm y 500 µm.
7. El revestimiento cilíndrico (30) del reactor nuclear de la reivindicación 1, en el que el grosor de deposición del material protector está entre 1 µm y 200 µm.
8. Un procedimiento de formación de una red integrada de gradiente de partículas protectoras (48) en la capa de *ZrO₂* (34) y en el tubo de base de *Zr* (36) de revestimiento para un reactor nuclear que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar un revestimiento para un reactor nuclear de aleación de *Zr* (60) que tiene una capa de *ZrO₂*;
 - b) proporcionar un material protector (42);
 - c) opcionalmente calentar (62) el revestimiento del reactor nuclear;
 - d) cargar (64) el material protector en un aparato híbrido de deposición por pulverización termo - cinética o de pulverización en frío; y

caracterizado por la etapa de

 - e) aplicar el material protector (42) al revestimiento del reactor nuclear de aleación de *Zr* (60) a alta velocidad por deposición termo -cinética híbrida a través de la capa de *ZrO₂* y en la base de aleación de *Zr* para proporcionar una red integrada de gradiente (68) de partículas protectoras, partículas protectoras más *ZrO₂* y *Zr* y una base de *Zr*.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la citada alta velocidad es superior a 340 m/s.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la citada alta velocidad está comprendida entre 400 m/s y 1.200 m/s.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el material protector (48) es aplicado por medio de un proceso de pulverización en frío o una deposición termo - cinética.
- 5 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la temperatura del proceso de pulverización en frío se encuentra comprendida entre 250°C y 1.200°C, y para la deposición termo - cinética, se encuentra comprendida entre 1.200°C y 3.500°C.

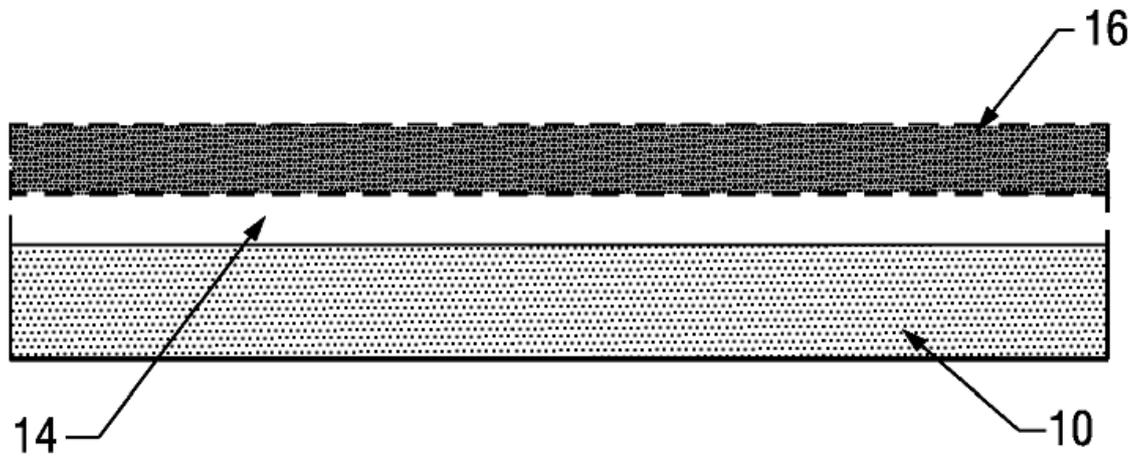


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

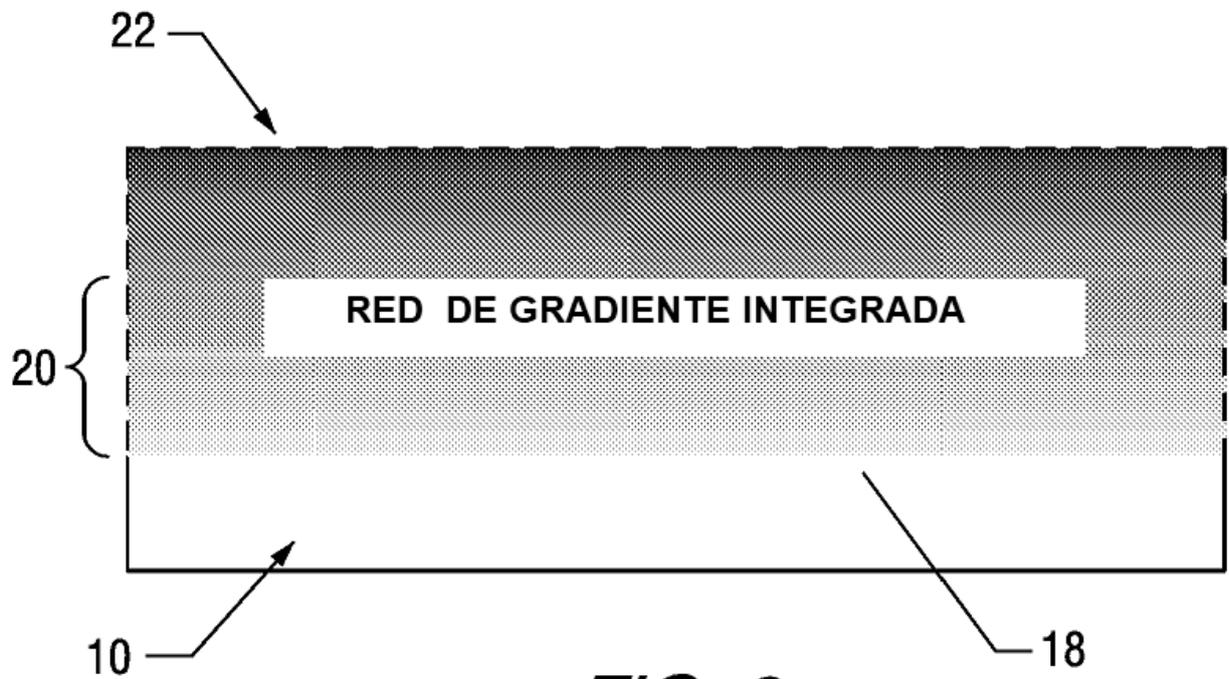


FIG. 2

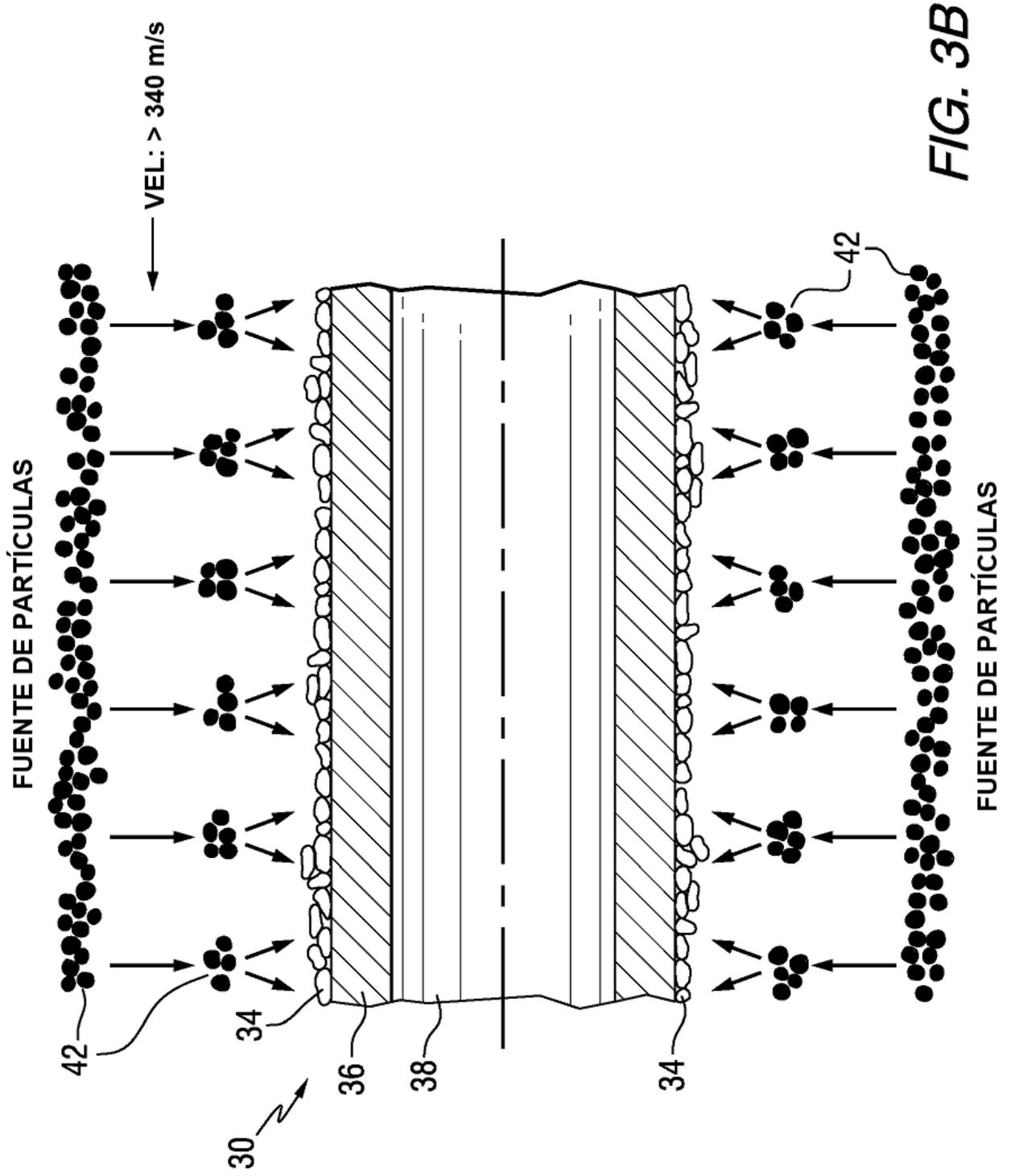


FIG. 3B

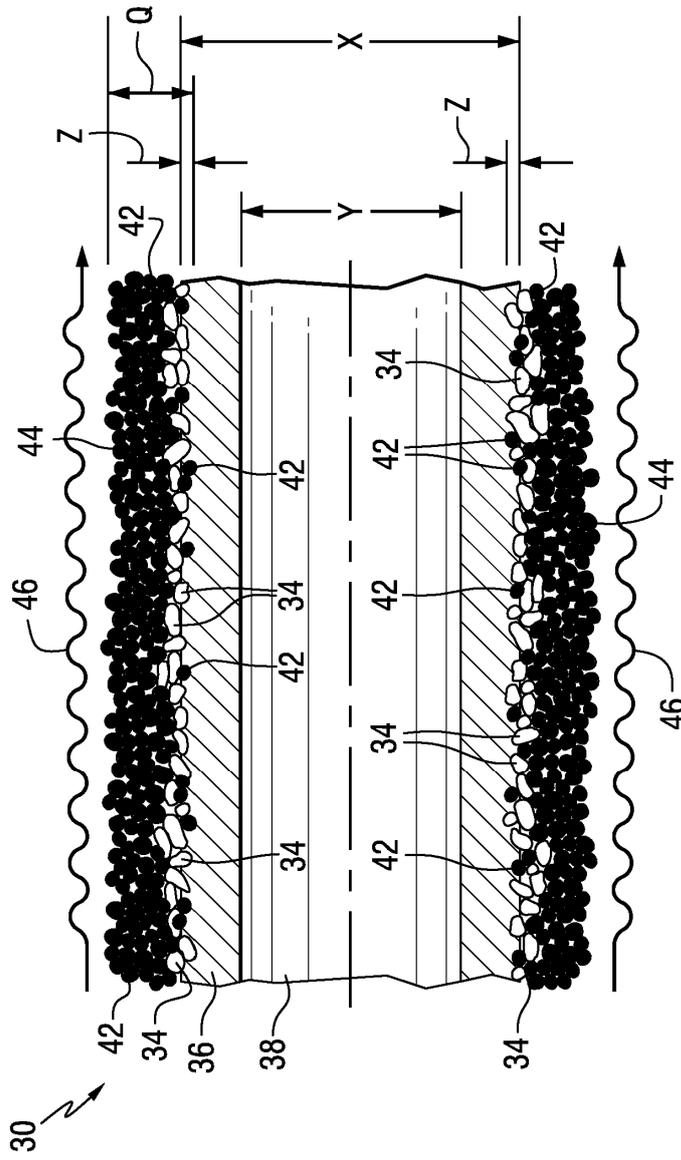


FIG. 3C

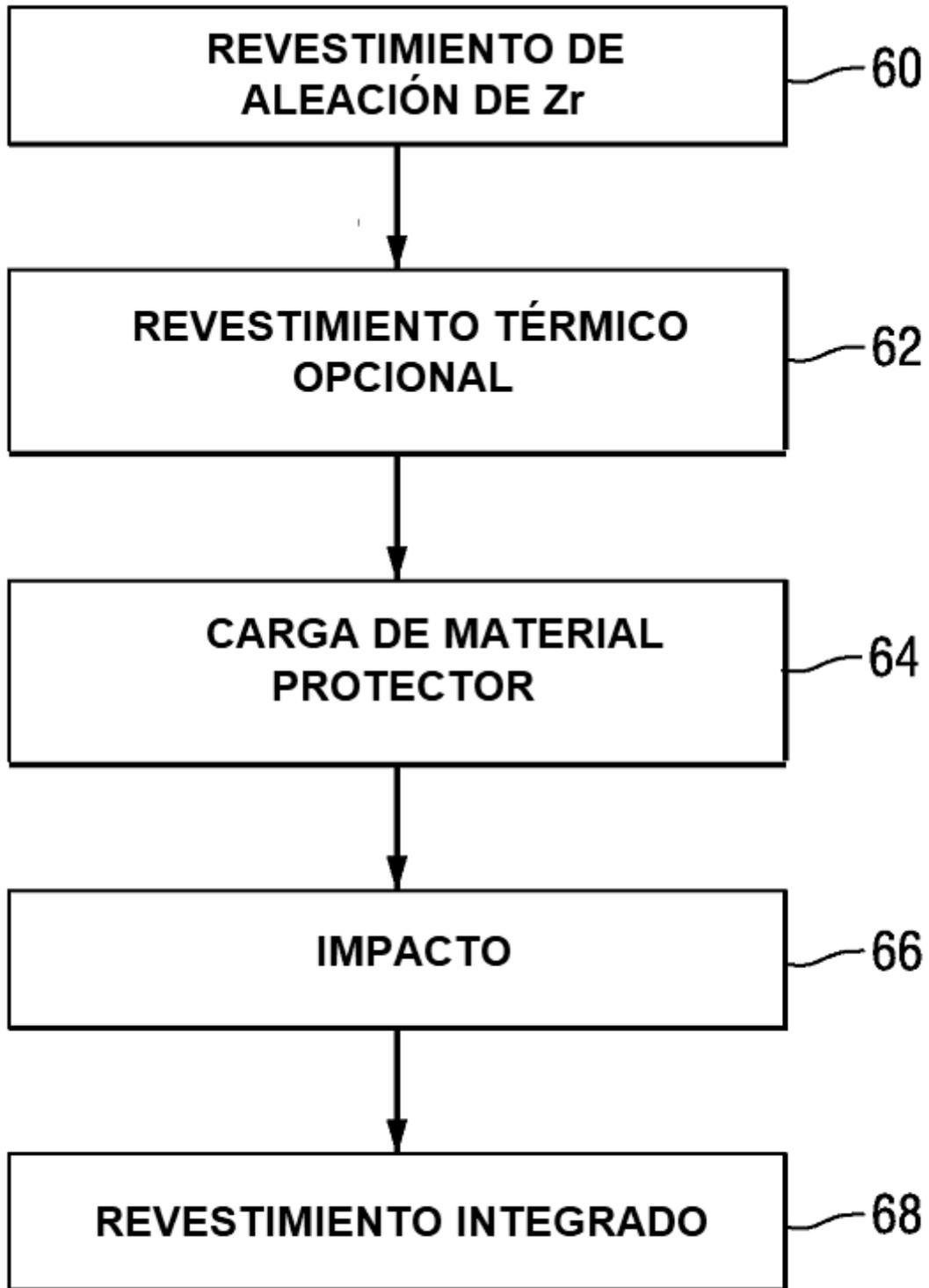


FIG. 4