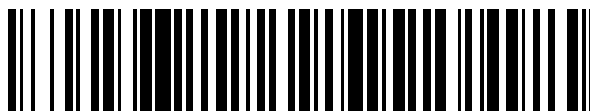


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 240**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015** **PCT/FR2015/052476**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016** **WO16042262**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015** **E 15790168 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 3195323**

54 Título: **Vaina de combustible nuclear de material compuesto, procedimiento de fabricación y utilizaciones frente a la oxidación/hidrólisis**

30 Prioridad:

17.09.2014 US 201462051913 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2019

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 2 731 240 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

Vaina de combustible nuclear de material compuesto, procedimiento de fabricación y utilizaciones frente a la oxidación/hidruación

Campo técnico

5 La presente invención pertenece al campo de los materiales aplicados en el campo nuclear, en particular, los materiales destinados a resistir mejor a las condiciones fisicoquímicas encontradas en condiciones nominales y durante un escenario accidental de reactor nuclear como, por ejemplo, un reactor de agua a presión (RAP) o un reactor de agua hirviendo (RAH) o un reactor de tipo «Canadá deuterio uranio» (CANDU).

10 La invención se refiere, más en particular, a vainas de combustible nuclear, sus procedimientos de fabricación y utilizaciones frente a la oxidación y/o la hidruación.

Técnica anterior

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

15 Se proponen diferentes soluciones para mejorar la resistencia a la corrosión de una vaina de combustible nuclear que comprende una aleación de circonio. En la Patente Europea EP 0624882 A1 se describe, por ejemplo, una vaina de combustible nuclear de un reactor de tipo RAH que tiene por objeto mejorar la resistencia a la propagación de fisuras y a la corrosión, comprendiendo esta vaina capas a base de circonio y de precipitados intermetálicos. En la Patente Internacional WO 2008046999 se propone mejorar las propiedades mecánicas y anticorrosión de una capa intermedia de una vaina de combustible nuclear de 3 capas, estando compuesta la capa intermedia de una aleación de circonio
20 que comprende erbio, incluso niobio y molibdeno, como aditivo de la aleación.

Durante la oxidación de una aleación de circonio, el óxido formado es débil y la toma de hidrógeno asociada a la oxidación conduce a la precipitación de hidruros de circonio que son debilitantes. La vida útil de las vainas está limitada, entonces, en gran parte, por el espesor máximo de óxido aceptable y el contenido de hidrógeno absorbido asociado. Para garantizar buenas propiedades mecánicas residuales de la vaina teniendo por objeto asegurar un confinamiento
25 óptimo del combustible nuclear, el espesor residual de la aleación de circonio sana y dúctil debe ser suficiente y la fracción de hidruros debe ser suficientemente limitada.

La posibilidad de limitar o retardar dicha oxidación y/o hidruación puede resultar crucial en condiciones accidentales.

30 Estas condiciones se consiguen, por ejemplo, en el caso de escenarios hipotéticos accidentales de tipo «AIR» (para «accidente de inserción de reactividad») o «APRP» (accidente de pérdida de refrigerante primario), incluso en las condiciones de desagüe de la piscina de almacenamiento de combustible usado. Se caracterizan, especialmente, por las altas temperaturas que generalmente son mayores que 700 °C, en particular están comprendidas entre 800 °C y 1200 °C y que pueden conseguirse con una velocidad elevada de subida de la temperatura. A esas temperaturas, el refrigerante se presenta en forma de vapor de agua.

35 La oxidación en condiciones accidentales es mucho más crítica que en condiciones de funcionamiento normal del reactor nuclear, ya que el deterioro del envainado, primera barrera de confinamiento del combustible, es más rápida y los riesgos asociados son más importantes. Estos riesgos son especialmente los siguientes:

- desprendimiento de hidrógeno;

- debilitamiento del envainado a alta temperatura, por oxidación incluso, en ciertas condiciones, la hidruación del envainado;

40 - debilitamiento del envainado mojado, provocada por la disminución brutal de la temperatura durante el aporte masivo de agua para garantizar la seguridad del núcleo del reactor nuclear;

- poca fuerza mecánica del envainado después de mojado o enfriamiento, en el caso especialmente de operaciones de mantenimiento después de accidente, réplicas de seísmos...

45 A la vista de estos riesgos, es esencial limitar mejor la oxidación y/o la hidruación a alta temperatura del envainado para mejorar la seguridad de los reactores nucleares utilizando especialmente agua como refrigerante.

La solución propuesta en la Solicitud de Patente Internacional WO 2013/160587 consiste en realizar una vaina de combustible nuclear en la que el sustrato a base de circonio es recubierto por un revestimiento multicapa que comprende capas metálicas compuestas de cromo, una aleación de cromo y/o una aleación ternaria del sistema Nb-Cr-Ti.

50 Sin embargo, los experimentos complementarios han demostrado que la resistencia a la oxidación a alta temperatura, aunque mejorada con respecto a los envainados anteriores, resulta insuficiente a una temperatura muy alta, típicamente para temperaturas mayores o iguales que 1200 °C cuando el depósito del revestimiento multicapa sobre

el sustrato a base de circonio se ha realizado por un procedimiento de depósito físico en fase de vapor (PVD) por pulverización catódica por magnetrón de tipo convencional.

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

- 5 Ahora bien, los criterios reglamentarios que rigen los accidentes de dimensionamiento según el escenario de tipo «APRP» definido desde los años 70 imponían que la temperatura máxima de la vaina no excediera de 1204 °C (2200 °F) y una tasa de oxidación «CER» máxima del 17 %.

10 La tasa de oxidación «CER» (cobertura equivalente reaccionada, del inglés «Equivalent Cladding Reacted») es el porcentaje de espesor de la vaina metálica transformada en circonia (ZrO_2) resultante de la oxidación del circonio contenido en la vaina de combustible nuclear, formulando la hipótesis de que todo el oxígeno que ha reaccionado forma circonia estequiométrica.

15 Para tener en cuenta el efecto debilitante suplementario asociado a la hidruración en el servicio del envainamiento, esta tasa de oxidación «CER» residual aceptable ahora puede ser mucho menor que un 17 % en ciertas condiciones, como, por ejemplo, un envainamiento hidrurado en el servicio hasta varios cientos de ppm en masa, lo que corresponde en la práctica a una duración de la oxidación del envainamiento que no debe exceder de unos minutos a 1200 °C.

Una mejora de la resistencia a la oxidación y/o a la hidruración a una temperatura muy alta permitiría ventajosamente obtener márgenes de seguridad suplementarios, especialmente evitando o retardando aún más el deterioro del envainamiento en caso de agravamiento o de persistencia de la situación accidental.

20 **Exposición de la invención**

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

25 Otro objetivo de la invención es mejorar esta resistencia a la oxidación y/o hidruración a temperatura muy alta, a saber, más allá de 1200 °C, particularmente entre 1200 °C y 1400 °C, más particularmente entre 1200 °C y 1300 °C; especialmente cuando se consiguen estas temperaturas con una velocidad de subida de temperatura que está comprendida entre 0,1 °C/s y 300 °C/s.

Otro objetivo de la invención es mejorar la duración de la resistencia a la oxidación y/o hidruración, duración más allá de la cual el confinamiento del combustible nuclear ya no está asegurado.

30 La presente invención se refiere, así, a una vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 1 y un procedimiento de fabricación según la reivindicación 10.

35 En comparación con los procedimientos del estado de la técnica, el procedimiento de fabricación de la invención puede tener, especialmente por la particularidad de que utiliza un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón por pulsos de alta potencia (denominada HiPIMS por «High Power Impulse Magnetron Sputtering») para depositar según la etapa b) al menos una capa externa a base de cromo sobre la capa interna a base de circonio. Dicho procedimiento es conocido por el experto 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*. Referencia IN207.

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

De acuerdo con el procedimiento de pulverización catódica por magnetrón convencional como se utiliza en la Patente Internacional WO 2013/160587 (mencionada más adelante como procedimiento de PVD por magnetrón convencional), se aplica una diferencia de potencial entre un blanco de cromo polarizado negativamente (cátodo del magnetrón) y las paredes del reactor de pulverización catódica que están unidas a la masa.

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

50 En estas condiciones, la atmósfera enrarecida, generalmente compuesta de argón, está entonces parcialmente ionizada y forma un plasma frío. Comprende entonces, esencialmente, átomos de argón, Ar, y una pequeña proporción de iones argón, Ar^+ , pero no de iones metálicos o en cantidad infinitesimal mucho menor que 10^{-6} . Los iones Ar^+ son acelerados, a continuación, por el campo eléctrico del blanco en el que impactan, lo que conduce a la eyección de átomos de cromo que se depositan sobre el sustrato que se tiene que revestir, que se enfrenta generalmente al blanco.

El procedimiento de pulverización HiPIMS se diferencia, en particular, del procedimiento PVD por magnetrón convencional utilizado en la Patente Internacional WO 2013/160587 por varias características, especialmente:

- se aplican pulsos de polarización a alta frecuencia al blanco de cromo que constituye el cátodo del magnetrón. Los pulsos duran, por ejemplo, de 1/1000 a 1/100 de la duración total de la polarización;

- la potencia instantánea liberada por cada pulso es de varias decenas de kilovatios a algunos megavatios. Esto conduce a la eyección de gran cantidad de iones metálicos Cr^+ , aunque la potencia media en toda la duración de la polarización sea a lo sumo de algunos kilovatios, por ejemplo, menor que 1,2 kW;

- la producción de una atmósfera compuesta esencialmente de iones metálicos Cr^+ .

De manera inesperada, los autores han descubierto que una vaina de combustible nuclear obtenida por el procedimiento de fabricación de la invención permitía conferirle una resistencia a la oxidación y/o hidruración mejorada, en particular, a una temperatura muy alta, especialmente en presencia de vapor de agua.

Dichas propiedades no pueden ser anticipadas a la vista de las especificidades químicas y metalúrgicas del circonio y las aleaciones de circonio utilizadas para las aplicaciones nucleares, especialmente, su composición química, el estado de la superficie, la textura cristalina, el estado metalúrgico final (laminado o más o menos recristalizado), propiedades que son susceptibles de influir en la calidad y en el comportamiento de los revestimientos.

En particular, la fase α una aleación de circonio (indicado como «Zr- α », de estructura cristalográfica hexagonal compacta) a baja temperatura se transforma en fase β (indicado como «Zr- β », de estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo) en una gama de temperaturas que va típicamente de 700 °C a 1000 °C. Pasando de la estructura Zr- α a la estructura cúbica Zr- β , la aleación experimenta variaciones dimensionales locales. Estas variaciones son *a priori* desfavorables a la fuerza mecánica de una capa externa que recubriera una capa interna a base de circonio, debido especialmente a la incompatibilidad de sus coeficientes de dilatación. Estas dificultades de adherencia se acentúan por los mecanismos de difusión de las especies químicas que son más rápidas en la fase Zr- β que Zr- α , y que pueden modificar la interfase entre el sustrato y su revestimiento.

Según la reivindicación 1, la invención se refiere a una vaina de combustible nuclear de material compuesto que comprende i) un sustrato que contiene una capa interna a base de circonio y al menos una capa de separación colocada sobre la capa interna y compuesta de al menos una materia de separación elegida entre tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, hafnio o sus aleaciones y ii) al menos una capa externa colocada en el sustrato y compuesta de una materia protectora elegida entre cromo o una aleación a base de cromo.

En este caso, la materia de separación o la materia protectora pueden ser depositadas, respectivamente, sobre la capa interna o sobre el sustrato por cualquier tipo de procedimiento, por ejemplo, un procedimiento de depósito físico en fase de vapor por pulverización catódica por magnetrón diferente del procedimiento de pulverización HiPIMS, o por un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón por pulsos de fuerte potencia (HiPIMS) como se describe, especialmente, en sus variantes, en la presente descripción en el que el cátodo del magnetrón está compuesto de la materia de separación o de la materia protectora.

Estos tipos de vainas de combustible nuclear según la invención, a saber, obtenida susceptible de obtenerse por el procedimiento de fabricación de la invención, de material compuesto, en particular, pueden presentarse según una o varias de las variantes descritas en la presente descripción por el procedimiento de fabricación de la invención ya citada, especialmente, las variantes relativas a la estructura y/o a la composición de una vaina de combustible nuclear.

Estas variantes se refieren especialmente y no exclusivamente a la capa interna, el revestimiento interno, la composición de la aleación de circonio o la aleación de cromo, la estructura de la capa externa tal como se detallan en la presente descripción, especialmente, la descripción del procedimiento de fabricación de la invención.

La geometría de estas vainas es tal que pueden presentarse en la forma de un tubo o de una placa que resulta más particularmente del ensamblaje de dos subunidades.

Según la reivindicación 10, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de material compuesto, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

A) obtención de un sustrato por depósito sobre una capa interna a base de circonio de al menos una capa de separación compuesta de al menos una materia de separación elegida entre tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, hafnio o sus aleaciones;

B) depósito sobre el sustrato de al menos una capa externa compuesta de una materia protectora elegida entre cromo o una aleación a base de cromo.

El depósito según la etapa A) y/o B) puede realizarse por un depósito físico en fase vapor o una electrólisis pulsada.

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

Cuando la capa de separación está compuesta de hafnio, su espesor es de 1 nm a 1 μm .

La invención se refiere igualmente a la utilización de estos tipos de vainas para luchar contra la oxidación y/o la hidruración en una atmósfera húmeda comprendiendo agua, en particular, en forma de vapor de agua.

- 5 La invención se refiere igualmente a la utilización de estos tipos de vainas (en particular, la vaina de combustible nuclear de material compuesto) para luchar contra la hidruración en una atmósfera hidrogenada que comprenda hidrógeno, en particular, una atmósfera que comprenda más de un 50 % en moles de hidrógeno y/o de agua, en particular en forma de vapor de agua.

La atmósfera húmeda o la atmósfera hidrogenada puede comprender, además, un gas adicional elegido entre aire, nitrógeno, dióxido de carbono o sus mezclas.

Preferiblemente, estas utilizaciones tienen por objetivo luchar contra la oxidación y/o la hidruración:

- 10 - en la que la atmósfera húmeda o la atmósfera hidrogenada está a una temperatura comprendida entre 25 °C y 1400 °C, 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, 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
- 15 - en presencia de una velocidad de elevación de la temperatura que esté comprendida entre 0,1 °C/s y 300 °C/s y/o
- a continuación de remojo en agua de la vaina de combustible nuclear, en particular, en la que el remojo se produce a una temperatura comprendida entre 25 °C y 400 °C.

Exposición detallada de la invención

- 20 En la presente descripción de la invención, un verbo como «comprender», «incorporar», «incluir», «contener», «compuesto de» y sus formas conjugadas son términos abiertos y no excluyen la presencia de elementos y/o etapas adicionales que se añadan a los elementos y/o a las etapas iniciales enumerados después de estos términos. No obstante, estos términos abiertos tienen por objeto, además, un modo de realización particular en el que solos los elementos y/o las etapas iniciales, excluyendo cualquier otro, se tienen por objeto; en ese caso el término abierto tiene por objeto, además, el término cerrado «consistir en», «constituir de» y sus formas conjugadas.

- 25 La expresión «y/o» tiene por objeto relacionar los elementos con vistas a designar a la vez uno solo de estos elementos, los dos elementos, incluso su mezcla o su combinación.

La utilización del artículo indefinido «uno» o «una» para un elemento o una etapa no excluye, salvo que se mencione lo contrario, la presencia de una pluralidad de elementos o etapas.

- 30 Cualquier signo de referencia entre paréntesis en las reivindicaciones no debe interpretarse como limitante del alcance de la invención.

Por otra parte, salvo que se mencione lo contrario, los valores de los límites están incluidos en las gamas de parámetros indicadas y las temperaturas indicadas se consideran para una aplicación a presión atmosférica.

Los procedimientos de fabricación de la invención tienen por objeto realizar una vaina de combustible nuclear que comprende:

- 35 i) un sustrato que contiene una capa interna a base de circonio destinada a estar en contacto o enfrentada con el combustible nuclear, estando la capa interna revestida con al menos una capa de separación y
- ii) al menos una capa externa a base de cromo colocada sobre el sustrato y destinada a proteger la vaina frente al medio exterior, en particular, el refrigerante.

- 40 Como se indicó anteriormente, las variantes de realización descritas más adelante, especialmente, las variantes relativas a la estructura y/o a la composición de una vaina de combustible nuclear son igualmente variantes para todos los tipos de vainas de combustible nuclear de la presente descripción.

Según la invención, está colocada al menos una capa de separación entre la capa interna y la capa externa frente a las que desempeña la función de barrera de difusión.

- 45 En este modo de realización, el sustrato se forma por combinación de la capa interna y al menos una capa de separación.

La vaina puede comprender igualmente un revestimiento interno colocado bajo la capa interna, cuyo espesor está comprendido, por ejemplo, entre 50 µm y 150 µm. El revestimiento interno puede comprender una o varias capas. Constituye un «forro» interno que mejora la robustez de la vaina frente a interacciones fisicoquímicas y mecánicas con el combustible. Generalmente se obtiene por coestirado en caliente durante la fabricación de la capa interna.

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

Más precisamente, la capa interna y/o el revestimiento interno están compuestos de circonio o de una aleación de circonio. La aleación de circonio puede comprender en peso:

- 5 - de 0 % a 3 % de niobio; preferiblemente de 0 % a 1,2 %;
- de 0 % a 2 % de estaño; preferiblemente de 0 % a 1,3 %;
- de 0 % a 0,5 % de hierro; preferiblemente de 100 ppm a 2000 ppm;
- de 0 % a 0,2 % de cromo;
- de 0 % a 0,2 % de níquel;
- 10 - de 0 % a 0,2 % de cobre;
- de 0 % a 1 % de vanadio;
- de 0 % a 1 % de molibdeno;
- de 0,05 % a 0,2 % de oxígeno.

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

- 15 La aleación de circonio puede ser elegirse, en particular, entre una aleación que responda a las restricciones del campo nuclear, por ejemplo, Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirlo™, Optimized-Zirlo™ o M5™. Las composiciones de estas aleaciones son aquellas que comprenden en peso, por ejemplo:

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

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

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

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

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

- 30 Al menos la capa externa colocada sobre el sustrato está compuesta de una materia protectora elegida entre cromo o una aleación a base de cromo, en particular, cualquier aleación a base de cromo apta para ser utilizada en el campo nuclear y/o bajo irradiación.

Mas en particular, la aleación a base de cromo que compone la materia protectora puede comprender al menos un elemento de adición elegido entre silicio, itrio o aluminio, por ejemplo, con un contenido de 0,1 % a 20 % atómico.

Al menos una capa externa tiene eventualmente una estructura columnar.

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

Al menos una capa externa a base de cromo se deposita sobre el sustrato con el procedimiento de fabricación de la invención según las etapas sucesivas siguientes:

a) decapado iónico de la superficie del sustrato;

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

El cátodo del magnetrón que constituye el blanco está compuesto entonces de materia protectora.

Las etapas a) y b) se realizan sobre la última capa del sustrato, a saber, sobre la capa interna a base de circonio o sobre la última capa de separación según que el sustrato contenga respectivamente una capa interna revestida o no de al menos una capa de separación.

Para colocar al menos una capa de separación sobre la capa interna, se pueden realizar las etapas sucesivas siguientes realizadas antes de la etapa a) de decapado:

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

- 5 b) obtención de un sustrato por depósito de al menos una capa de separación sobre la capa interna con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón por pulsos de alta potencia (HiPIMS) en el que el cátodo del magnetrón está compuesto de al menos una materia de separación.

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

- 10 La distancia de separación entre el sustrato y el cátodo del magnetrón utilizado según 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.

El decapado iónico según la etapa a) y/o a') puede realizarse con un procedimiento de decapado HiPIMS o un procedimiento de decapado por arco catódico.

- 15 La aplicación del procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) o b') requiere el establecimiento de una tensión de polarización con ayuda de pulsos de polarización aplicados sobre el blanco contenido en el reactor de pulverización catódica.

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

- 20 Las gamas de los valores que siguen que se refieren a las tensiones de polarización y los pulsos de polarización se dan a título indicativo para un cátodo de magnetrón de 300 cm² de superficie. El experto en la materia puede adaptar, en particular, los valores indicados para los pulsos de polarización aplicados en el cátodo de magnetrón para respetar la gama de densidad de potencia recomendada, sabiendo que la tensión de polarización que se tiene que aplicar varía de manera inversamente proporcional a la superficie del blanco.

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

- 25 El procedimiento de decapado por arco catódico según 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 según una intensidad de 50 A a 250 A.

El procedimiento de decapado HiPIMS o por arco catódico según la etapa a) y/o a') puede comprender la polarización del sustrato con una tensión comprendida entre - 800 V y - 600 V.

- 30 Los iones Cr⁺ producidos durante la etapa a) y/o a') decapan la superficie del sustrato con vistas a mejorar la adherencia de la capa externa que se tiene que depositar.

El procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) y/o b') comprende generalmente el mantenimiento de la polarización del cátodo del magnetrón o de manera que la tensión se mantenga comprendida entre - 1000 V y - 500 V.

- 35 La polarización del sustrato está disminuida con respecto a la etapa de decapado según la etapa a) y/o a'), por ejemplo de manera que el procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) y/o b') comprende la polarización del sustrato con una tensión comprendida entre - 200 V y 0 V.

El procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) y/o b') puede comprender la aplicación sobre el cátodo del magnetrón de pulsos de polarización, pudiendo presentar cada uno al menos una de las siguientes características:

- duración de 10 µs a 200 µs;

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

- 40 - 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 de 1 kW/cm² a 5 kW/cm².

Los pulsos de polarización pueden aplicarse sobre el cátodo del magnetrón según una frecuencia de 50 Hz a 600 Hz, más en particular de 100 Hz a 600 Hz.

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

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

El gas portador es, por ejemplo, a una presión comprendida entre 0,2 Pa y 2 Pa.

Según un modo de realización particular del procedimiento de fabricación de la invención, después del depósito sobre el sustrato de la primera capa externa con el procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) y/o b'), al menos una parte de las capas externas suplementarias se depositan durante la etapa b) y/o b') con un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón de tipo diferente de la HiPIMS que se realiza simultáneamente con el procedimiento de pulverización HiPIMS según la etapa b) y/o b').

El procedimiento de pulverización catódica por magnetrón de tipo diferente de la HiPIMS es, por ejemplo, tal que la polarización del blanco es continua (denominada CC o corriente continua) o pulsada a media frecuencia (denominada CC pulsada) que conduce a una tensión de polarización que libera una potencia instantánea de algunos kilovatios.

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

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 , preferiblemente de 3 μm a 25 μm , incluso más preferiblemente de 3 μm a 10 μm . El espesor acumulado de las capas externas es, generalmente, de 1 μm a 50 μm , incluso de 2 μm a 50 μm .

Pueden depositarse varias capas externas sobre el sustrato. Por ejemplo, la vaina de combustible nuclear comprende de 1 a 50 capas externas, para constituir un revestimiento externo multicapa. En su caso, las capas externas pueden fusionarse en una sola capa externa para constituir un revestimiento externo monocapa, por ejemplo, después de la aplicación de un tratamiento térmico sobre las capas externas o variando las condiciones de decapado y de depósito.

Según un modo de realización preferida del procedimiento de fabricación de la invención, al menos una capa de separación está compuesta de al menos una materia de separación elegida entre tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, hafnio o sus aleaciones.

Dicha capa de separación constituye una barrera de difusión que limita e incluso impide:

- la difusión del cromo de la capa externa a la capa interna a base de circonio, lo que conduce a un consumo acelerado de las capas externas además de su oxidación a cromina;

- formación de un auténtico más allá de 1330 °C aproximadamente, lo que puede ser potencialmente perjudicial para la fuerza mecánica de las vainas de combustible y su capacidad de ser enfriadas.

Preferiblemente, la materia de separación es tántalo.

El tántalo o su aleación pueden reemplazarse o combinarse con al menos un elemento metálico refractario o su aleación, cuyas propiedades fisicoquímicas sean compatibles con la capa interna a base 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, dicho elemento metálico refractario es, por ejemplo, molibdeno, tungsteno o niobio, vanadio, hafnio.

Otros objetos, características y ventajas de la invención se precisarán ahora en la descripción que sigue a los modos de realización particulares del procedimiento de la invención, dados a título ilustrativo y no limitante, en referencia a las figuras adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1A y 1B representan imágenes de microscopio electrónico de barrido de tipo cañón de emisión de campo (MEB-FEG, en inglés) ilustran el estado de la superficie de una placa de Zircaloy-4 provista, respectivamente, de un revestimiento de cromo depositado con un procedimiento de PVD con magnetrón convencional y una capa externa de cromo depositada con un procedimiento de pulverización HiPIMS.

La figura 1C representa la imagen obtenida por microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo de un corte de la placa de la figura 1B.

La figura 1D representa la imagen obtenida por microscopio electrónico de transmisión (MET) de la región de interferencia entre el sustrato y la capa externa de la placa de la figura 1B.

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

Las figuras 2A y 2B representan las imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de un corte transversal realizado en el espesor de las placas ilustradas, respectivamente, en las figuras 1A y 1B, después de que se hayan sometido a una oxidación de 300 s a 1200 °C.

Las figuras 3A y 3B ilustran las concentraciones en masa correspondientes medidas con una microsonda electrónica para los elementos circonio, cromo, hierro y oxígeno en función de la distancia en micrómetros con respecto a la interfase metálica. Esta interfase es la que separa la capa externa de cromo (o en su caso el sustrato en Zircaloy-4 si toda la capa externa de cromo se ha oxidado a Cr_2O_3) de la capa externa de óxido de cromo Cr_2O_3 .

- 5 La figura 4 representa una imagen en microscopía óptica de un corte transversal realizado en el espesor de una placa similar a la de la figura 1B después de oxidación a 1300 °C.

La figura 5 ilustra el perfil de concentración en masa del cromo en función de la distancia en micrómetros con respecto a la interfase Zircaloy-4 / capa externa de cromo para placas similares a las obtenidas en la figura 1B y provistas (curva de puntos indicada como «Cr + Ta») o no (curvas continuas indicadas como «Cr») de una capa de separación de tantalito.

Las figuras 6A y 6B representan imágenes MEB de un corte transversal realizado en el espesor de las placas ilustradas, respectivamente, en las figuras 1A y 1B, después de que se hayan sometido a una oxidación en vapor de agua de 15 000 s a 1000 °C.

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

Modos de realización particulares

1. Fabricación de una placa mediante el procedimiento de la invención

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

De acuerdo con sus conocimientos generales, el experto en la materia puede, sin embargo, adaptar fácilmente estas variaciones modificando al menos uno de los parámetros como, por ejemplo, la tensión de polarización del sustrato aplicada durante 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 blanco de cromo y el sustrato o la presión del gas portador.

Más particularmente, estos parámetros influyen en la energía media de los iones Cr^+ producidos durante las etapas a) o b). Esta energía puede condicionar la densidad, la homogeneidad, la textura, la microestructura o el estado de tensión de la capa externa.

30 1.1. Etapa de decapado iónico

Se desengrasa una placa de Zircaloy-4 de dimensiones 45 mm x 14 mm x 1,2 mm en una lejía alcalina, se enjuaga con agua y se limpia con ultrasonidos en etanol.

Después se coloca en un reactor de pulverización catódica HiPIMS que contiene un cátodo del magnetrón de cromo colocado a una distancia generalmente comprendida entre 6 cm y 8 cm, y aquí, 8 cm. El recinto del reactor está colocado en un espacio vacío menor que $2 \cdot 10^{-3}$ Pa ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar) y es rellenado después con un gas portador compuesto de argón a una presión de 0,5 Pa.

La placa que constituye la capa interna, y después el sustrato que se tiene que revestir, se polariza negativamente con una tensión de polarización de - 800 V.

40 El blanco de cromo se alimenta después con ayuda del generador de HiPIMS según una tensión de polarización de -800 V para generar una descarga fuertemente ionizada. El cromo se pulveriza entonces en forma de iones que se aceleran por el campo eléctrico del sustrato. Las especies carbonadas adsorbidas y la capa nanométrica de óxido o de hidróxido de circonio nativo se retiran, entonces, de la superficie del sustrato para mejorar la adherencia de la capa externa. Este decapado iónico del sustrato dura 3 minutos para limitar el calentamiento de la placa.

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

45 La tensión de polarización aplicada a la placa decapada disminuye, por ejemplo, entre - 50 V y 0 V, en el caso presente a - 50 V durante 8 horas. Estando la velocidad del depósito generalmente comprendida entre 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$ y 1 $\mu\text{m}/\text{h}$, estas condiciones llevan al depósito de una capa externa de cromo con un espesor de 6 μm .

La tensión de polarización del blanco de cromo se mantiene en - 800 V. Se aplican varios pulsos de polarización sobre el cátodo del magnetrón según las características siguientes:

- 50 - duración de un pulso = 40 μs ;

- frecuencia de los pulsos = 500 Hz;
- intensidad media global = aproximadamente 2 A;
- intensidad media instantánea = aproximadamente 100 A;
- potencia media global = aproximadamente 1 kW;

5 - potencia media de instantánea para un pulso = 60 kW.

El estado de la superficie de la placa revestida de la capa externa de cromo se ilustra por la figura 1B. A título comparativo, la figura 1A ilustra una morfología de superficie muy diferente obtenida para una placa de control de Zircaloy-4 sobre la que se ha depositado un revestimiento de cromo del mismo espesor mediante un procedimiento de PVD con magnetron convencional similar al descrito en el ejemplo 1 de la patente internacional WO 2013/160587.

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

La figura 1D ilustra de nuevo la estructura columnar de la capa externa, así como la presencia de una capa de interfase.

La figura 1E muestra las zonas 1, 2 y 3 de la región de interfase que están colocadas, respectivamente, en el medio de la región de interfase, entre el sustrato a base de circonio y la región de interfase, entre la capa externa a base de cromo y la región de interfase. Ilustra, igualmente, la zona 1 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico $Zr(Fe, Cr)_2$ de estructura cristalina hexagonal de la que está compuesta esta zona.

15 La figura 1F ilustra la zona 2 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico $ZrFe_2$ de estructura cristalina cúbica de la que está compuesta esta zona.

La figura 1G ilustra la zona 3 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico $ZrCr_2$ de estructura cristalina cúbica de la que está compuesta esta zona.

La figura 1G ilustra la zona 3 y los parámetros estructurales que identifican el compuesto intermetálico $ZrCr_2$ de estructura cristalina cúbica de la que está compuesta esta zona.

20 El conjunto de las figuras 1E, 1F y 1G muestra que la composición de la capa de interfase avanza progresivamente de la interfase con el sustrato en Zircaloy-4 a la interfase con la capa externa de cromo según el orden que siguen los compuestos intermetálicos: $ZrFe_2$, $Zr(Fe, Cr)_2$, $ZrCr_2$. Contrariamente a cualquier expectativa, las fases nanométricas $ZrFe_2$ y $Zr(Fe, Cr)_2$ que contienen el hierro se han formado por interacción de la aleación de circonio del sustrato con cromo.

25 2 . Propiedades frente a la oxidación/hidruación

2.1. Evaluación de la resistencia a la oxidación en condiciones accidentales a 1200 °C

Para evaluar su resistencia a la oxidación, una placa a base de Zircaloy-4 dotada 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 que circula vapor de agua llevado a 1200 °C.

30 A título comparativo, se realiza la misma experiencia con una placa de control de Zircaloy-4 que se ha recubierto con un revestimiento de cromo del mismo espesor mediante un procedimiento de pulverización catódica convencional de acuerdo con el ejemplo 1 de la Patente Internacional WO 2013/160587.

El estado de las placas obtenidas al final de esta oxidación se ilustra por las figuras 2A y 2B.

35 La figura 2A muestra que se forma una capa de óxido de cromo Cr_2O_3 de espesor limitado. El revestimiento de cromo depositado según el procedimiento del estado de la técnica posee, pues, un carácter parcialmente protector frente a la oxidación a 1200 °C. Sin embargo, hay porosidades y fisuras en la capa de cromo metálico residual que se sitúa bajo la capa de óxido de cromo Cr_2O_3 . Resultan especialmente de una descamación en la interfase entre el sustrato de Zircaloy-4 y el revestimiento de cromo, lo que se traduce en un debilitamiento de la capa de cromo metálico residual de la placa de control y una degradación de las propiedades de resistencia a la oxidación, especialmente por pérdida de estanqueidad frente a la difusión del oxígeno.

40 de estanqueidad frente a la difusión del oxígeno.

En cambio, incluso aunque 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 inicialmente depositada con el procedimiento de pulverización HiPIMS no se degrada. Esto se confirma por la ausencia de descamación en la interfase con la capa interna de Zircaloy-4, así como por muy poca cantidad de porosidades. Esta microestructura preservada confirma el carácter protector del revestimiento de cromo frente a la oxidación/hidruación de la aleación de circonio hasta al menos 1200 °C, en particular su capacidad para limitar la difusión del oxígeno en la capa interna de Zircaloy-4.

45 °C, en particular su capacidad para limitar la difusión del oxígeno en la capa interna de Zircaloy-4.

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

50 Se puede observar la ausencia de difusión de oxígeno medible en la capa metálica residual del revestimiento HiPIMS

y por consiguiente en la capa interna a base de circonio.

Para la placa de control, las mediciones de la figura 3A muestran una difusión significativa de oxígeno a través del revestimiento de cromo que presenta un contenido medio en oxígeno de aproximadamente un 1 % en masa. Esta difusión continúa en el mismo Zircaloy-4 en el que el contenido de oxígeno es del orden de 0,3 % a 0,4 % en masa en los primeros 100 µm a partir de la interfase de revestimiento de cromo/sustrato de Zircaloy-4.

Para la placa realizada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención, las mediciones de la figura 3B muestran que el contenido medio de oxígeno en el Zircaloy-4 es casi idéntico al valor inicial de 0,14 % en masa. La ausencia de difusión de oxígeno en la capa residual de cromo y, por consiguiente, del sustrato Zircaloy-4 permite preservar las propiedades mecánicas del sustrato, especialmente la ductibilidad y la tenacidad residuales. Esto proporciona, pues, un margen de protección mejor frente a las nefastas consecuencias de la oxidación a 1200 °C.

Por otra parte, las experiencias similares de una oxidación a 1200 °C durante 300 segundos seguido de remojo en agua a temperatura ambiente confirman dicho comportamiento cuando las geometrías de las placas se reemplazan por geometrías de vaina tubular, que implica, no obstante, una textura cristalina diferente: la vaina de masa representativa de la toma de oxígeno es de 10 a 30 veces menor para el tubo realizado por el procedimiento de la invención en comparación con la medida para el tubo recubierto con un revestimiento de cromo con un procedimiento de pulverización catódica convencional.

2.2. Evaluación de la resistencia a la oxidación en condiciones accidentales a 1300 °C

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

En este campo particular de temperatura de oxidación, dicha composición de atmósfera es razonablemente representativa de las condiciones de oxidación en vapor de agua, puesto que, salvo en el caso particular (vapor confinado, aleación de calidad mediocre, estado de la superficie degradado...), no se produce ninguna hidruración significativa del sustrato durante la oxidación a 1300 °C.

Aunque estas condiciones de temperatura se sitúan más de 100 °C más allá de los límites reglamentarios «APRP», la imagen de la figura 4 muestra que no es destruida la placa de un espesor de 1 mm aproximadamente y que solo una parte de la capa externa de cromo de 15 µm a 20 µm de espesor inicial se ha oxidado a cromina Cr₂O₃.

El sustrato de Zircaloy-4 presenta mayoritariamente una estructura de tipo Zr-ex-β que asegura lo esencial de la ductilidad residual de la placa.

En comparación, la capa interna residual metálica de Zircaloy-4 de una placa de control no revestida con una capa externa de cromo y sometida a las mismas condiciones de oxidación presenta una estructura enteramente Zr-α(O) débil a temperatura baja y que es responsable de una pérdida de integridad por fisuración en orientaciones opuestas.

Incluso en condiciones oxidantes a 1300 °C, mucho más allá de los límites de seguridad reglamentaria, una vaina de combustible nuclear obtenida por el procedimiento de fabricación de la invención puede conservar su integridad mecánica y presentar un margen residual muy bueno de resistencia a la oxidación/hidruración.

2.3. Evaluación de la resistencia a la oxidación con una capa de separación de tántalo

Se realizó una placa en condiciones similares a las del ejemplo 1, salvo que una capa de separación de 2 µm a 3 µm aproximadamente de espesor compuesta de tántalo se depositó sobre la capa interna mediante un procedimiento de pulverización HiPIMS. El depósito de la capa de separación de tántalo se realizó según condiciones similares a las del depósito de la capa externa de cromo para el ejemplo 1, salvo que el blanco de tántalo estaba polarizado a - 800 V para una duración de pulso de 25 µs. Después de aplicar un decapado iónico (según la etapa a) del procedimiento de fabricación de la invención) de la capa de separación de tántalo, se depositó una capa externa de cromo de un espesor de 4 µm, después, sobre esta capa de separación de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de fabricación de la invención.

A título comparativo, se realizaron varias placas de control correspondientes, salvo que estaban desprovistas de capa de separación de tántalo.

Después de una permanencia de 300 segundos en un horno en el que circulaba vapor de agua a 1200 °C, los perfiles de difusión del cromo de la capa externa hacia la capa interna de Zircaloy-4 se midieron a partir de la interfase entre estas capas.

Estas mediciones ilustradas en la figura 5 muestran:

- una muy buena reproducibilidad de los resultados obtenidos en las placas de control desprovistas de capa de separación de tántalo;

- una difusión de cromo en la capa interna de Zircaloy-4 que es más importante para las placas de control. A 1200 °C,

la capa externa de cromo se consumió en efecto en una proporción relativamente similar por un fenómeno interno de difusión del cromo hacia la aleación de circonio y por la oxidación externa del cromo en óxido de cromo;

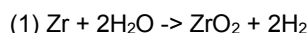
- el efecto beneficioso en condiciones oxidantes a 1200 °C de la capa de separación de tántalo que desempeña la función de barrera de difusión: en comparación con la placa de control, la cantidad total de cromo que se difunde de la capa externa hacia la capa interna de Zircaloy-4 se divide, así, por aproximadamente 4 y la vida útil de la capa externa puede eventualmente multiplicarse por 2.

De manera general, la capa de separación reduce, e incluso suprime, el fenómeno de difusión, lo que aumenta la vida útil de la capa externa y de la vaina de combustible nuclear correspondiente, especialmente en condiciones accidentales como, por ejemplo, el desagüe de una piscina de almacenamiento de combustible usado o las definidas por los criterios de accidente de dimensionamiento de tipo APRP.

Por otra parte, el impacto de la capa de separación sobre la difusión del cromo a la aleación de circonio tiene igualmente por ventaja retardar la formación de un eutéctico entre el circonio y el cromo por encima de 1330 °C y la obtención de una fase líquida en la superficie, lo que permite evitar o limitar las consecuencias potencialmente negativas que podrían derivarse en el caso de incursión más allá de ~1320 °C.

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

La hidruración es un fenómeno que se produce en una vaina de combustible nuclear en condiciones nominales o en ciertas condiciones accidentales. La hidruración resulta de la sucesión de las reacciones (1) y (2) siguientes: el contenido de circonio contenido en la vaina de combustible nuclear se oxida por agua presurizada o vapor de agua según la reacción:



después una parte del hidrógeno así liberado se difunde en la aleación de circonio de la vaina y puede formar un hidruro con el circonio no oxidado aún de la vaina según la reacción:



El índice «x» indica que pueden formarse hidruros de estequiometría variable, siendo este índice en particular menor o igual que 2.

Según el contenido global de hidrógeno y/o la temperatura, todo el hidrógeno o parte de él va a precipitar, quedando el resto en disolución sólida (en inserción en la red cristalina de circonio-alfa).

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

El hidrógeno en disolución sólida, pero sobre todo en forma de precipitado de hidruro de circonio, tiene por inconveniente disminuir la ductilidad de las aleaciones de circonio y, así, debilitar la vaina, especialmente a baja temperatura. Este debilitamiento es tanto menos tolerable cuando se busca conseguir fuertes tasas de combustión puesto que, a estas tasas, se constata un crecimiento de la proporción de circonio oxidado según la reacción (1) y de la cantidad de hidruros formada según la reacción (2). Conduce entonces con mayor frecuencia a la corrosión de las aleaciones industriales habituales a niveles nefastos frente a criterios de seguridad y de integridad de la vaina y puede plantear problemas para transporte y almacenamiento postservicio.

Se observa hidruración en condiciones nominales en aleaciones de circonio M5™ o Zirlo™ de una vaina de combustible nuclear, no se observa generalmente en condiciones accidentales más que en las proximidades de 1000 °C o hacia 800 °C para tiempos de oxidación más largos. Este fenómeno, denominado «breakaway», está asociado a un aumento de la cinética de oxidación más allá de un cierto tiempo crítico. Resulta de la aparición de fisuras y/o porosidades en la fase ZrO₂ relacionados con la presencia de tensiones generadas en la interfase Zr/ZrO₂ probablemente relacionadas con la transformación reversible de ZrO₂ cuadrática en ZrO₂ monoclinico. Las consecuencias de esta toma de hidrógeno son, de la misma manera que en condiciones nominales, un debilitamiento del material en las proximidades de 1000 °C pudiendo conducir a su ruptura durante el remojo o después de una vuelta a baja temperatura.

El fenómeno de «breakaway» se produce, generalmente, al cabo de 5000 segundos a 1000 °C para una aleación de circonio tal como Zircaloy-4 o M5™.

Para evaluar la resistencia a la hidruración de una vaina de combustible nuclear según la invención, otra muestra de la placa realizada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención permanece durante 15 000 segundos en una atmósfera de vapor de agua llevada a 1000 °C.

A título comparativo, se realiza la misma experiencia con una placa de control de Zircaloy-4 que ha estado recubierta de un revestimiento de cromo del mismo espesor mediante un procedimiento de pulverización catódica convencional de acuerdo con el ejemplo 1 de la Patente Internacional WO 2013/160587.

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

La figura 6A muestra que la placa de control presenta una descamación local de la capa externa de cromo que está parcialmente oxidada a Cr_2O_3 . El contenido de hidrógeno disuelto en la placa se mide por análisis de gas después de fusión reductora en un analizador previsto a tal fin, en vez de la evaluación indirecta e imprecisa según el ejemplo 1 del documento de Patente Internacional WO 2013/160587: este contenido es de aproximadamente 1000 ppm en masa. La placa de Zircaloy-4 comprende, igualmente, fases de estructura $\text{Zr-}\alpha(\text{O})$ frágiles a baja temperatura debido a la difusión de oxígeno en el Zircaloy-4. Ahora bien, se conoce que después de remojo en agua después del campo beta ($>900^\circ\text{C}$ a 1000°C), el Zircaloy-4 pierde su ductilidad residual a baja temperatura (de 20°C a 150°C), cuando el contenido en hidrógeno aumenta en masa más allá de aproximadamente 600 ppm.

En cambio, la figura 6B muestra que la placa realizada de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la invención presenta una capa de óxido Cr_2O_3 de espesor 5 veces más pequeño que para la placa de control. Además, el contenido en hidrógeno disuelto es a lo sumo de 60 ppm a 80 ppm en masa y no aparece ninguna fase de estructura $\text{Zr-}\alpha(\text{O})$ en el sustrato a base de circonio. La placa tiene una ductilidad residual significativa, puesto que su resistencia mecánica de aproximadamente 900 MPa y el modo de ruptura es dúctil transgranular en cubetas con alargamiento a la rotura de varios porcentajes. Estos resultados confirman una resistencia muy buena a la hidruración de una vaina de combustible nuclear según la invención, por ejemplo, en las condiciones posteriores de «*breakaway*».

3. Geometría de la vaina de combustible nuclear según la invención

La vaina de combustible nuclear obtenida por el procedimiento de fabricación de la invención se describe con referencia a las figuras 7A y 7B, en el caso particular, no limitante, de una geometría tubular.

Según un ejemplo comparativo, la vaina ilustrada por la figura 7A está constituida por una capa interna base de circonio (1) cuya superficie interna delimita un volumen cerrado apto para recibir el combustible nuclear. La capa interna (1) forma un sustrato sobre ella se coloca una capa externa (2) compuesta de una materia protectora a base de cromo que permite mejorar la resistencia a la oxidación de la vaina a una temperatura muy alta.

Según un primer modo de realización ilustrado por la figura 7B, la vaina está, además, dotada de una capa del ejemplo comparativo de separación (3) colocada entre la capa interna (1) y la capa externa (2). En este caso, la combinación de la capa interna (1) y la capa de separación (3) forma el sustrato. La capa de separación (3) está compuesta de al menos una materia de separación, como por ejemplo tántalo, apto para evitar o limitar la difusión de cromo de la capa externa (2) a la capa interna (1).

Según un segundo modo de realización no ilustrado, se coloca un revestimiento interno sobre la capa interna (1), y enfrentado directamente con el volumen apto para recibir el combustible nuclear.

Se deduce de la descripción que precede que el procedimiento de la invención permite fabricar una vaina de combustible nuclear que presenta una mejora de la resistencia a la oxidación a una temperatura muy alta. Los márgenes de seguridad suplementarios así obtenidos permiten especialmente evitar o retardar el deterioro de la vaina en caso de agravamiento o de persistencia de la situación accidental.

REIVINDICACIONES

1. Vaina de combustible nuclear de material compuesto que comprende i) un sustrato que contiene una capa interna a base de circonio (1) y al menos una capa de separación (3) colocada sobre dicha capa interna (1) y compuesta de al menos una materia de separación elegida entre tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, hafnio o sus aleaciones y
5 ii) al menos una capa externa (2) colocada sobre el sustrato y compuesta de una materia protectora elegida entre cromo o una aleación a base de cromo.
2. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 1, en la que la vaina comprende un revestimiento interno colocado bajo dicha capa interna (1).
3. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha capa interna (1)
10 y/o el revestimiento interno está compuesto de circonio o de una aleación de circonio.
- 4) Vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 3, en la que la aleación de circonio comprende en peso:
 - de 0 % a 3 % de niobio;
 - de 0 % a 2 % de estaño;
 - 15 - de 0 % a 0,5 % de hierro;
 - de 0 % a 0,2 % de cromo;
 - de 0 % a 0,2 % de níquel;
 - de 0 % a 0,2 % de cobre;
 - de 0 % a 1 % de vanadio;
 - 20 - de 0 % a 1 % de molibdeno;
 - de 0,05 % a 0,2 % de oxígeno.
5. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 3 o 4, en la que la aleación de circonio es Zircaloy-2 o Zircaloy-4.
6. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en
25 la que al menos cada capa externa (2) tiene un espesor de 1 µm a 50 µm.
7. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el espesor acumulado de dichas capas externas (2) es de 1 µm a 50 µm.
8. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos cada capa externa (2) tiene una estructura columnar.
9. Vaina de combustible nuclear de material compuesto según la reivindicación 8, en la que los granos columnares
30 constitutivos de la estructura columnar tienen un diámetro medio de 100 nm a 10 µm.
10. Procedimiento de fabricación de una vaina de combustible nuclear de material compuesto tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - A) obtención de un sustrato por depósito sobre una capa interna a base de circonio (1) de al menos una capa de
35 separación (3) compuesta de al menos una materia de separación elegida entre tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, hafnio o sus aleaciones;
 - B) depósito sobre el sustrato de al menos una capa externa (2) compuesta de una materia protectora elegida entre cromo o una aleación a base de cromo.
11. Utilización de una vaina de combustible nuclear de material compuesto tal como se define por una cualquiera de
40 las reivindicaciones 1 a 9, para luchar contra la oxidación y/o la hidruración en una atmósfera húmeda que comprenda agua.
12. Utilización de una vaina de combustible nuclear de material compuesto tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para luchar contra la hidruración en una atmósfera hidrogenada que comprenda hidrógeno.
13. Utilización para luchar contra la hidruración según la reivindicación 12, en la que la atmósfera hidrogenada
45 comprende además agua.

14. Utilización para luchar contra la hidruración según la reivindicación 12 o 13, en la que la atmósfera hidrogenada comprende más de un 50 % molar de hidrógeno.

15. Utilización para luchar contra la oxidación y/o la hidruración según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que la atmósfera húmeda o la atmósfera hidrogenada está a una temperatura comprendida entre 1200 °C y 1300 °C.

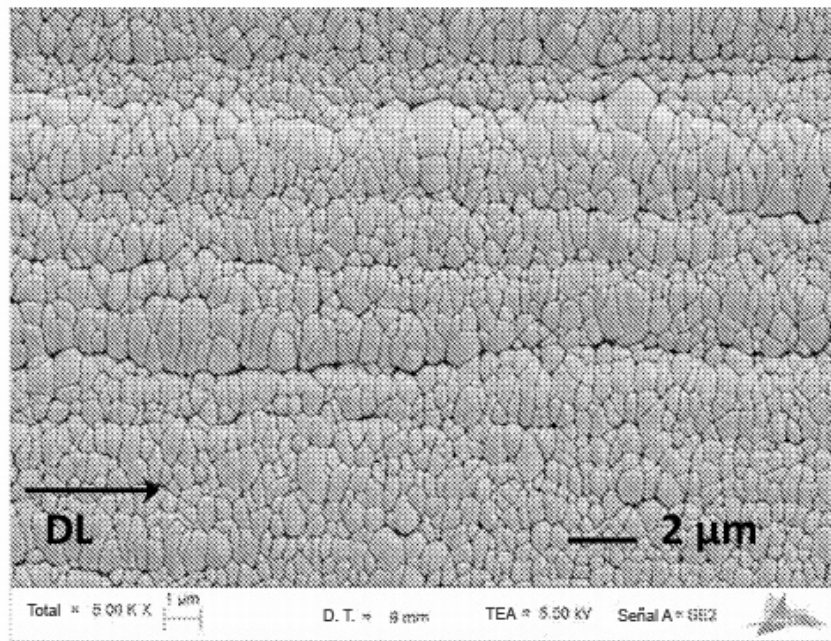


FIG. 1A

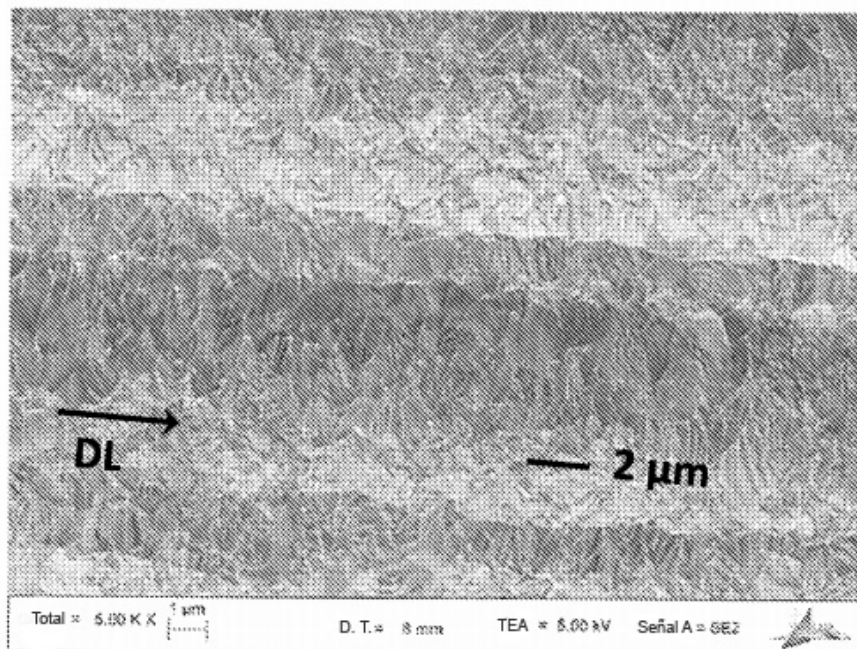


FIG. 1B

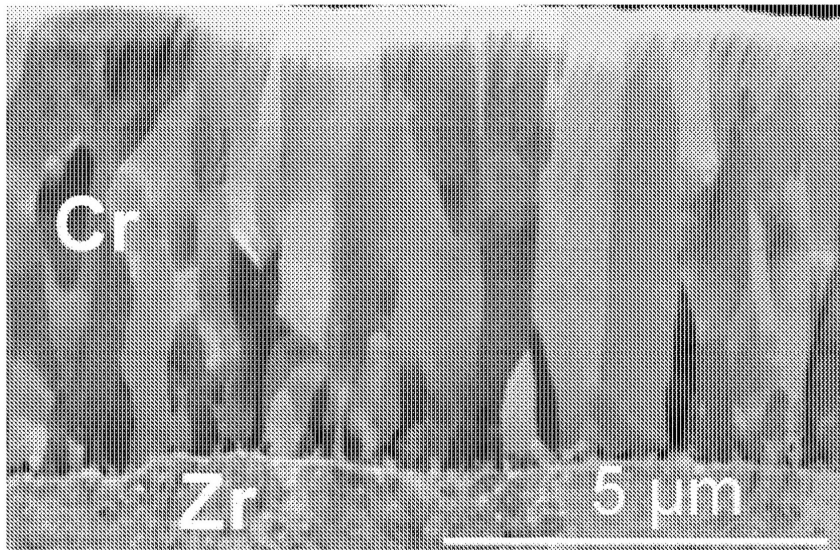


FIG. 1C

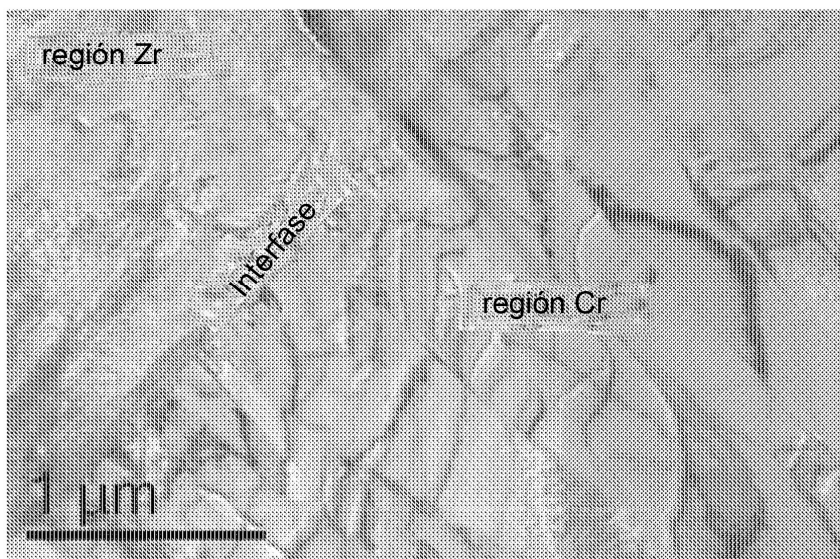


FIG. 1D

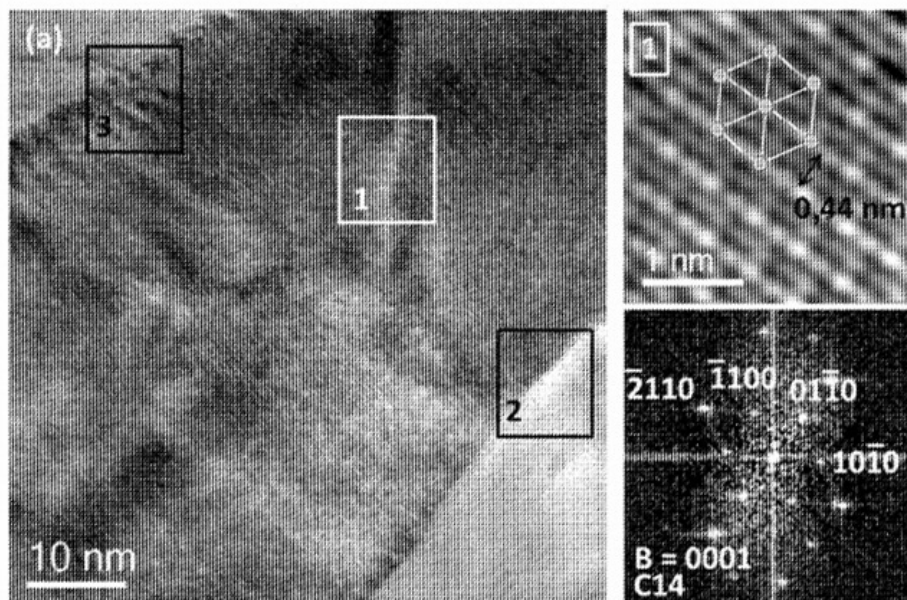


FIG. 1E

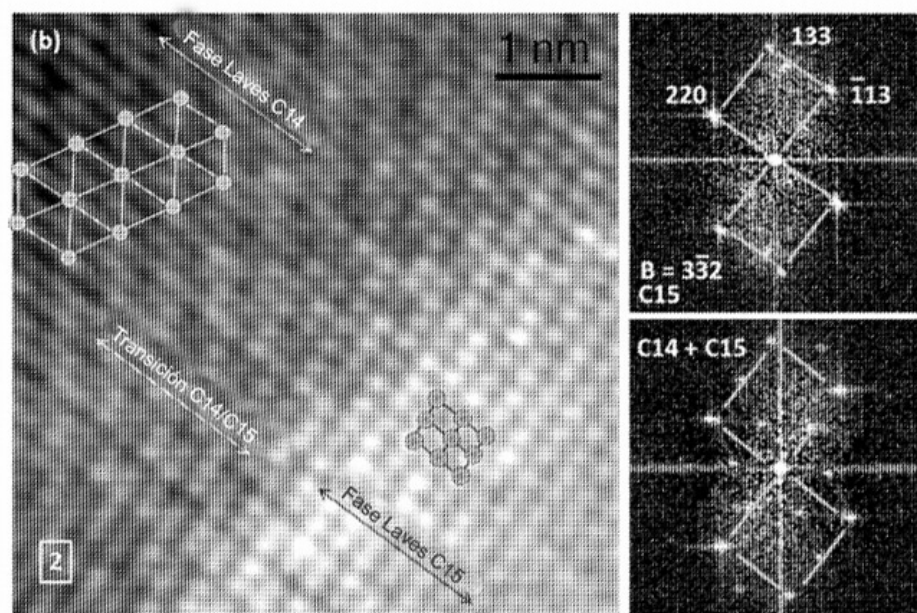


FIG. 1F

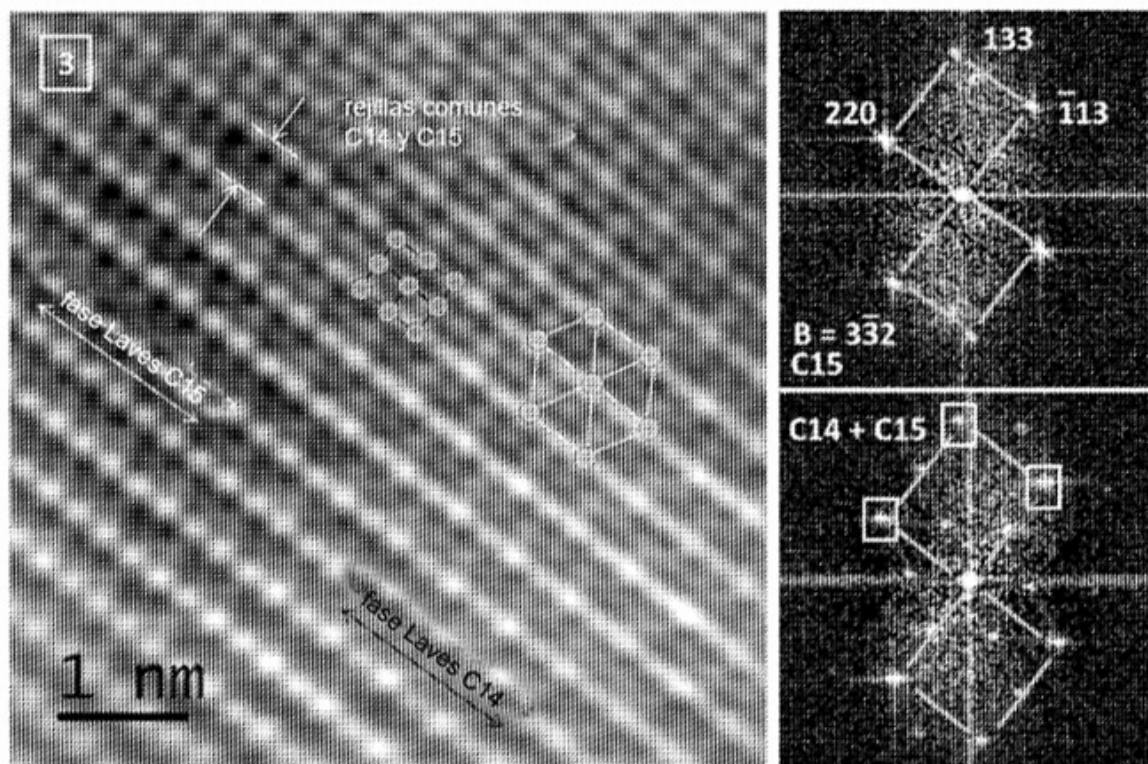


FIG. 1G

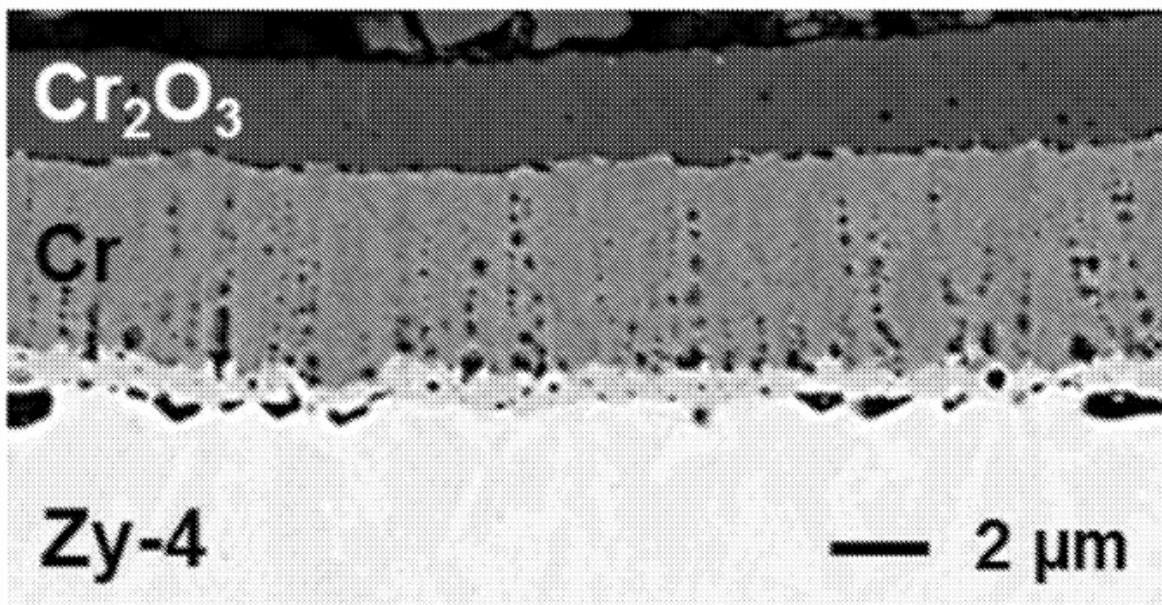


FIG. 2A

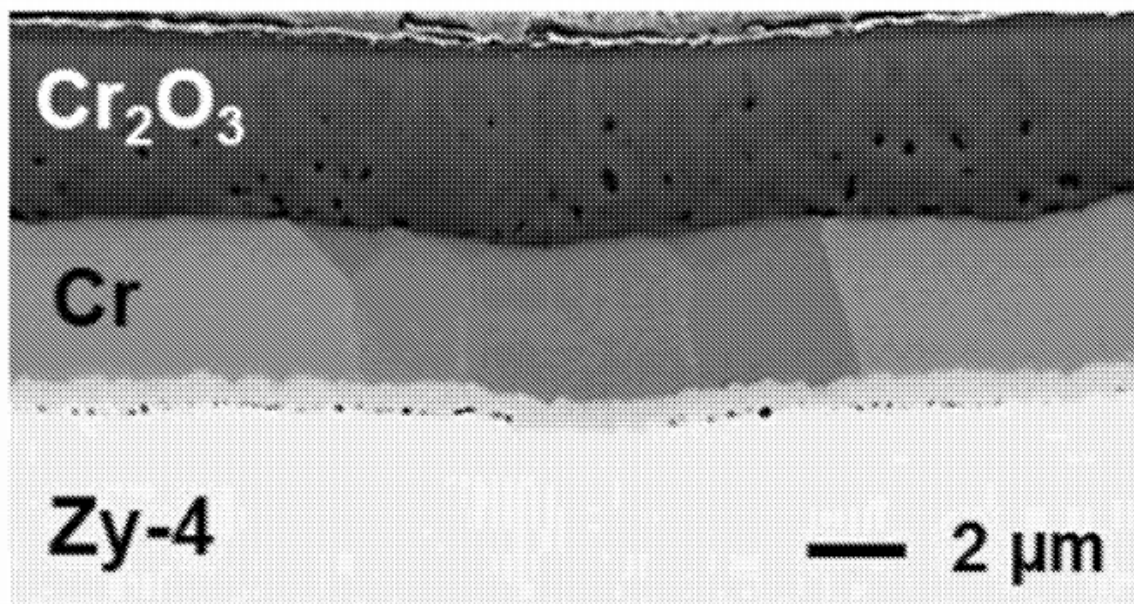


FIG. 2B

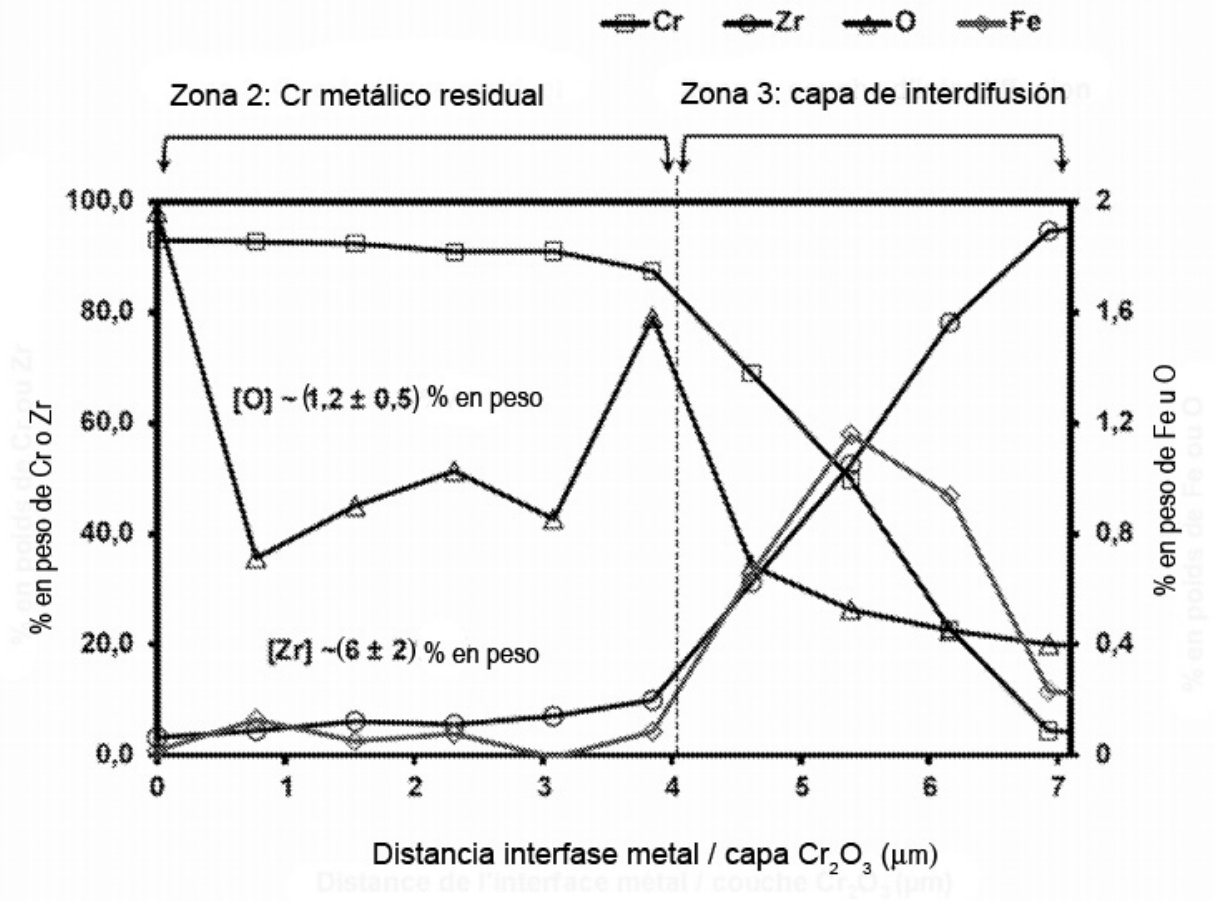


FIG. 3A

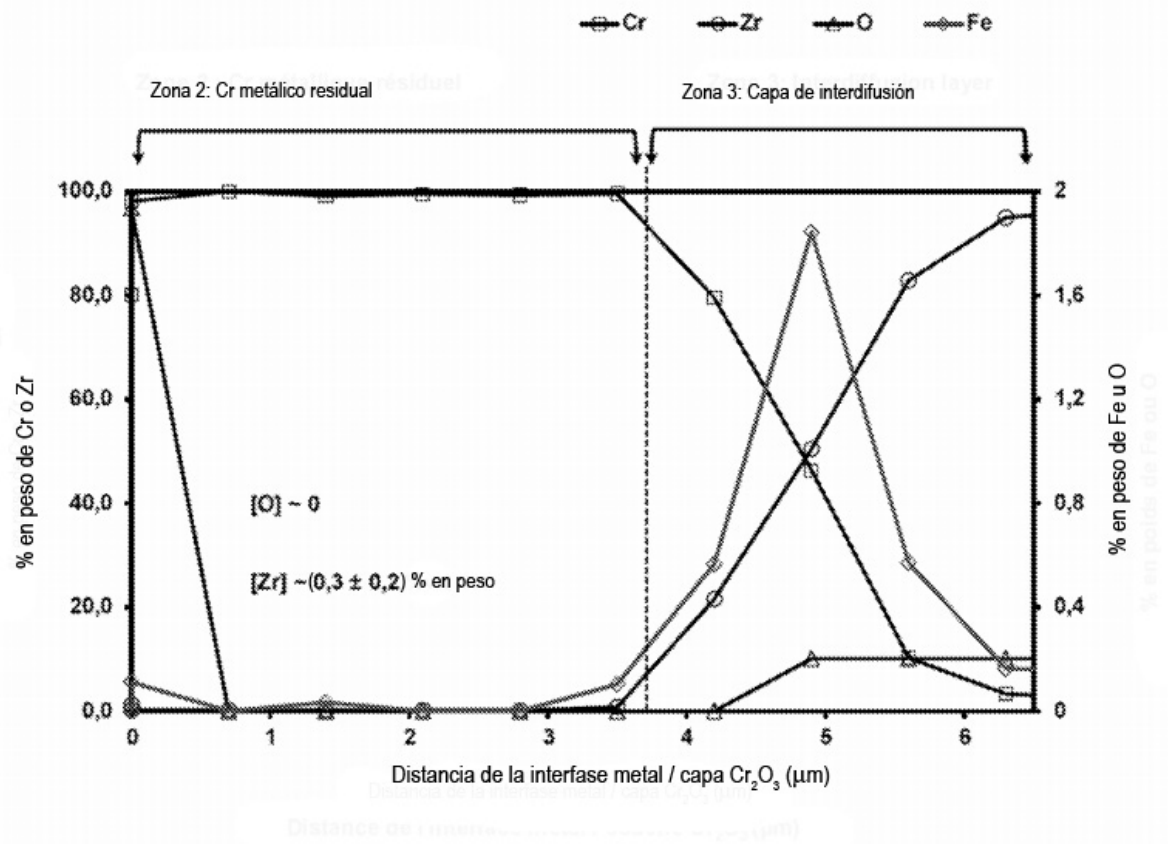


FIG. 3B

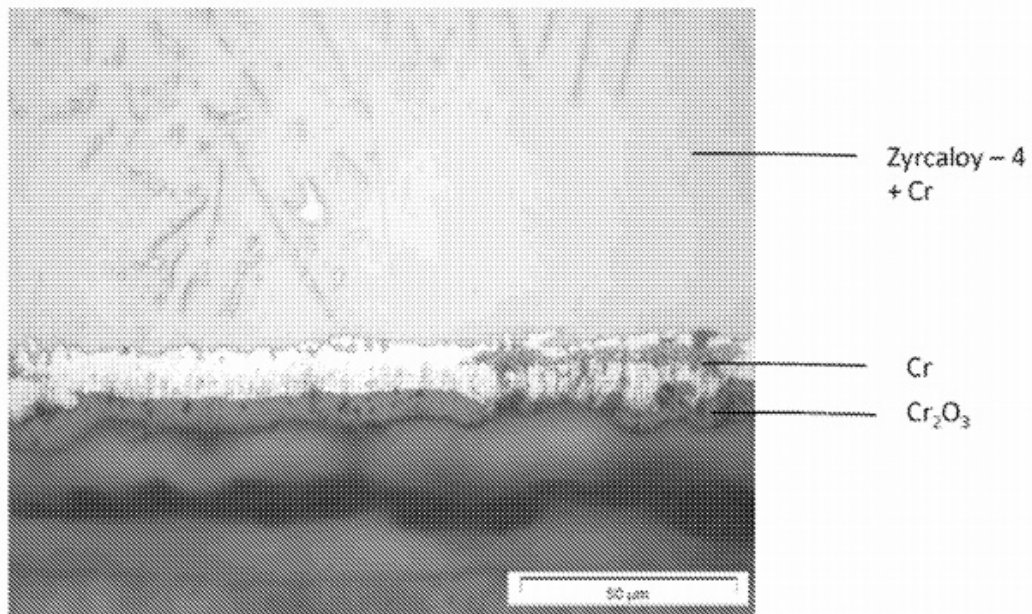


FIG. 4

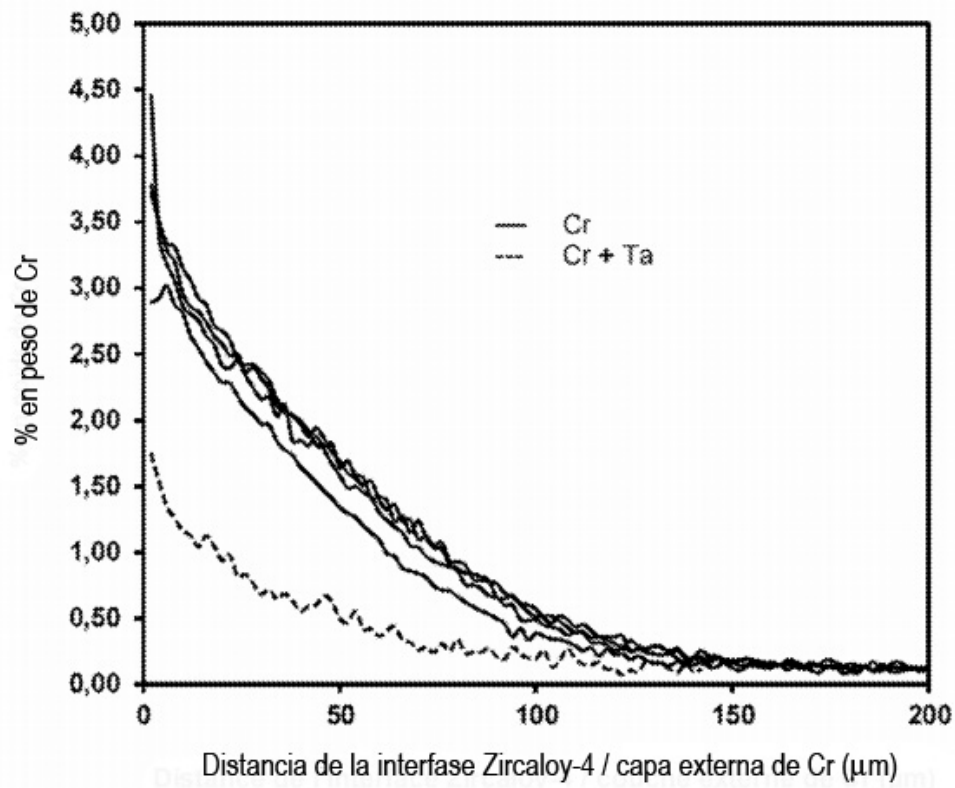


FIG. 5

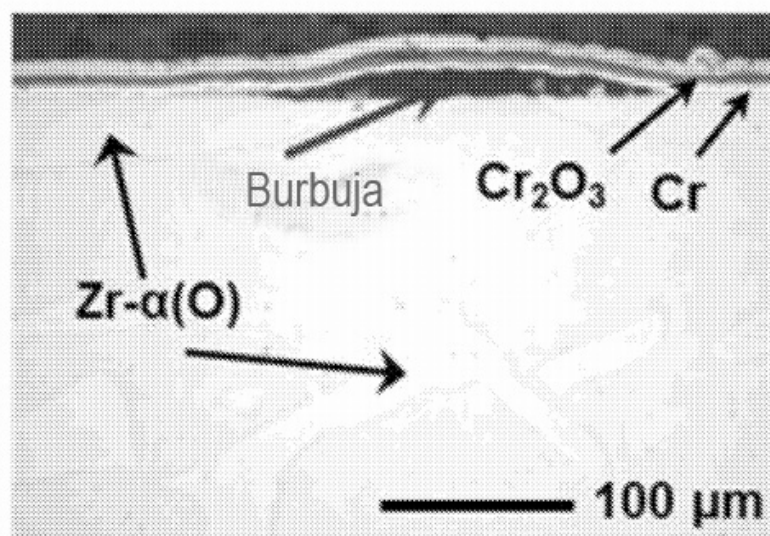


FIG. 6A

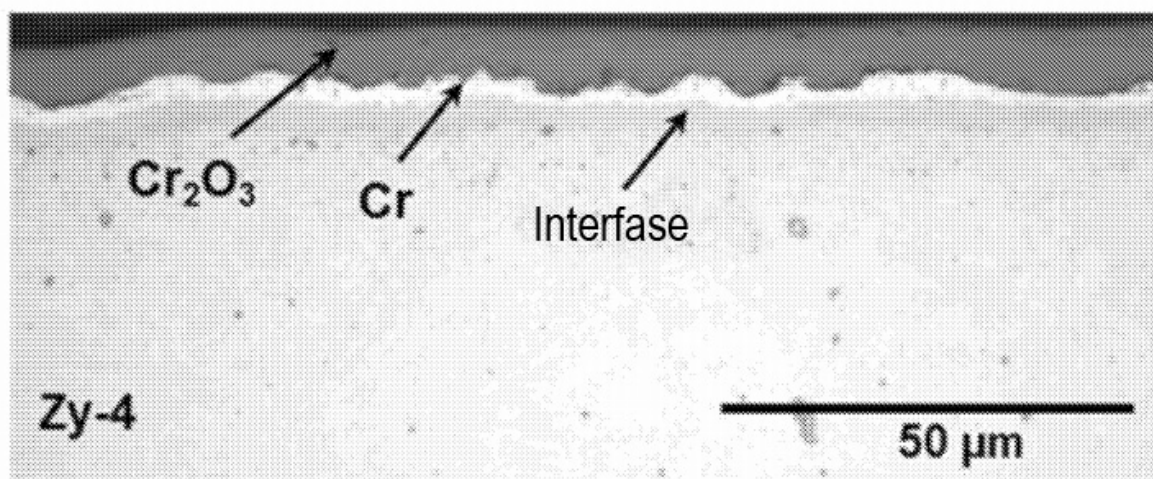


FIG. 6B

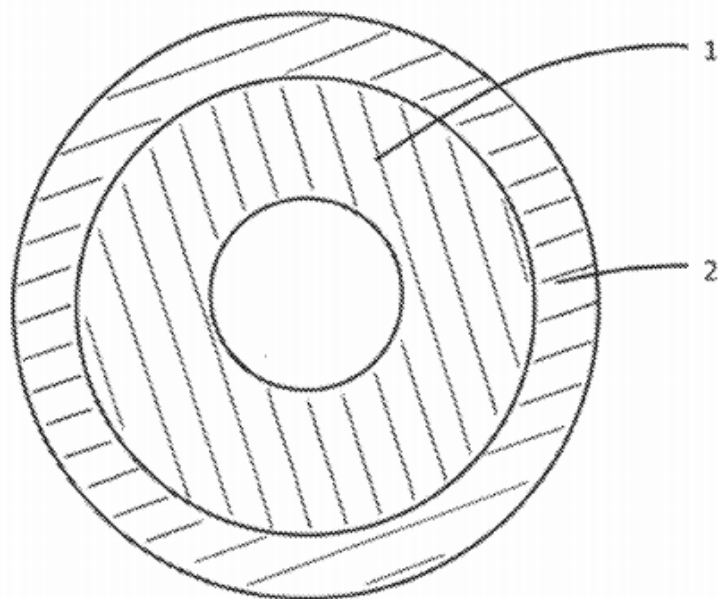


FIG. 7A

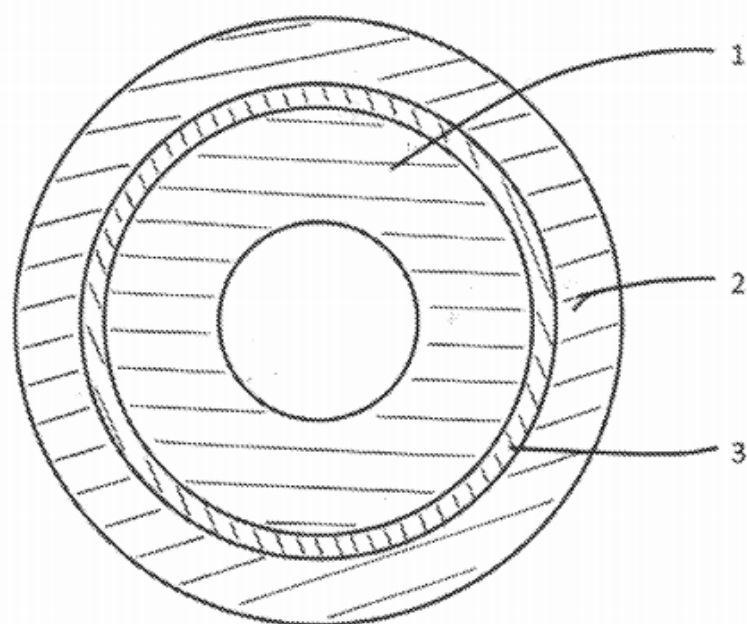


FIG. 7B