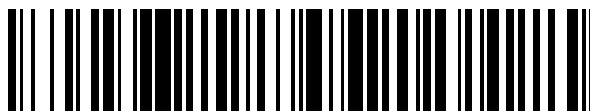


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 832**

51 Int. Cl.:

C23C 24/04 (2006.01)
G21C 3/07 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C23C 4/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2014** **PCT/US2014/033932**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014** **WO14193549**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2014** **E 14804608 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 3004420**

54 Título: **Acero inoxidable amorfo o semiamorfo o Ti-Al-C cerámico o Zr-Al-C cerámico de calidad aplicado cinéticamente con estructura metálica de aleación de zirconio de calidad nuclear**

30 Prioridad:

28.05.2013 US 201361827792 P
12.03.2014 US 201414205799

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2020

73 Titular/es:

WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC
(100.0%)
1000 Westinghouse Drive, Suite 141
Cranberry Township, PA 16066, US

72 Inventor/es:

LAHODA, EDWARD J.;
MAZZOCOLI, JASON P. y
XU, PENG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 741 832 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

Acero inoxidable amorfo o semiamorfo o Ti-Al-C cerámico o Zr-Al-C cerámico de calidad aplicado cinéticamente con estructura metálica de aleación de zirconio de calidad nuclear

Referencia cruzada a solicitud relacionada

- 5 La presente solicitud reivindica la prioridad a la Solicitud de Patente Provisional Estadounidense Serie No. 61/827,792 presentada el 28 de mayo de 2013, titulada "A Kinetically Applied Graded Ti-Al-C Ceramic or Amorphous or Semi-Amorphous Stainless Steel With Nuclear Grade Zirconium Alloy Metal Structure".

Antecedentes

Antecedentes

10 1. Campo

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento y con procedimientos para recubrir revestimientos de combustible nuclear de aleación de zirconio para reducir la corrosión por oxidación del revestimiento que está expuesto a un reactor nuclear de agua ligera en condiciones normales o de accidente.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 15 La exposición del revestimiento de aleación de zirconio al ambiente de agua a alta temperatura y presión en un reactor nuclear puede ocasionar corrosión (oxidación) de la superficie del revestimiento y, en última instancia, puede provocar 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. La inclusión de un recubrimiento resistente a la oxidación sobre la superficie de revestimiento de aleación de zirconio, en teoría puede proteger el sustrato de aleación de zirconio del ambiente del reactor. Sin embargo, existen problemas asociados con la presente solución. Por ejemplo, es problemático lograr una fuerte adherencia del recubrimiento al sustrato de aleación de zirconio debido a que existe inherentemente una capa de oxidación fina sobre la superficie del revestimiento de aleación de zirconio. La figura 1 muestra un revestimiento 10 de aleación de zirconio recubierto de acuerdo con la técnica anterior. Como se muestra en la figura 1, el revestimiento 10 de aleación de zirconio tiene una capa 12 de oxidación que resulta de la oxidación inmediata del sustrato 10, y una porción 14 de oxidación adicional agregada a medida que el zirconio se expone al aire, agua u otros medios oxidantes. Se aplica una capa 16 de recubrimiento a la porción 14 de oxidación. De esta forma, hay cuatro capas distintas y separadas que existen cuando el revestimiento 10 de aleación de zirconio simplemente se recubre con la capa 16 de recubrimiento. Debido a que la capa 16 de recubrimiento únicamente se deposita sobre la superficie de la capa 14 de oxidación, este proceso frecuentemente resulta en el recubrimiento, pelado o desprendimiento de la capa 16 de recubrimiento cuando se expone a las condiciones del reactor. Adicionalmente, normalmente se introducen tensiones térmicas e inducidas por radiación en cualquier recubrimiento durante la operación lo que puede provocar que la capa 16 de recubrimiento se desprenda del revestimiento 10 de aleación de zirconio.

- 35 El material de aleación de zirconio con el que se construye el revestimiento está compuesto de zirconio (Zr) con hasta aproximadamente 2 % en peso de otros metales, tales como niobio (Nb), estaño (Sn), hierro (Fe), cromo (Cr) y mezclas de los mismos. Dichos tubos de revestimiento de aleación de zirconio se enseñan, por ejemplo, por Biancheria et al., Kapil y Lahoda (véase Patente Estadounidense Números 3,427,222; 5,075,075; y 7,139,360 respectivamente). Estas barras/revestimientos de combustible tienen una tapa de extremo en cada extremo y un dispositivo de retención tal como un resorte de metal para mantener encerrados en su lugar, la pila de gránulos de combustible nuclear.

- 40 En la técnica se conocen diversos procedimientos para recubrir tubos de revestimiento de combustible nuclear. Por ejemplo, dichos procedimientos son enseñados por Knight et al., Bryan et al., Van Swam, y Lahoda et al. (Véase Patente Estadounidense No. 6,231,969; 5,171,520; 6,005,906 y 7,815,964; respectivamente).

- Adicionalmente, Mazzocchi et al. (Véase Solicitud de Patente Estadounidense Serie No. 13/670,808 presentada el 7 de noviembre de 2012) divulga un procedimiento para recubrir tubos de revestimiento de aleación de zirconio con una masa adherente de material resistente a la oxidación, utilizando una aplicación térmica de alta velocidad para una aleación con base en hierro o Ti-Al-C cerámica o Zr-Al-C cerámica, aleación Nanosteel o de Zr-Al. Existen desventajas asociadas con este procedimiento, tal como la incapacidad del recubrimiento para adherirse a la aleación de Zr base durante los ciclos térmicos.

- 50 Por lo tanto, subsiste la necesidad en la técnica de desarrollar una composición de recubrimiento y un procedimiento para depositar la composición para formar un recubrimiento protector sobre un revestimiento de aleación de zirconio, de tal manera que el recubrimiento se adhiera suficientemente a la superficie del revestimiento y sea efectiva para reducir o evitar la oxidación de la superficie del revestimiento debido a su exposición al agua refrigerante del reactor nuclear.

Sumario

En un aspecto, se satisfacen las necesidades anteriores y se logran los objetivos por medio de un procedimiento para depositar una composición de recubrimiento sobre una superficie externa de un revestimiento de aleación de zirconio de un reactor nuclear de agua ligera para formar un recubrimiento que se adhiere por lo menos parcialmente a dicha superficie externa. El procedimiento incluye proporcionar el revestimiento de aleación de zirconio que tiene inherentemente una capa que contiene óxido de zirconio por lo menos parcialmente formada sobre la superficie externa con un recubrimiento adherente de una composición de calidad. La composición de revestimiento de calidad incluye un primer componente y un segundo componente. El primer componente se selecciona del grupo que consiste en zirconio, óxido de zirconio y mezclas de los mismos. El segundo componente se selecciona del grupo que consiste de acero inoxidable aleado amorfo y semiamorfo, Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico, Ti_3AlC_2 cerámico, Al_2O_3 , aluminio, siliciuro de zirconio, y mezclas de Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico y Ti_3AlC_2 cerámico. El procedimiento incluye adicionalmente depositar cinéticamente la composición de recubrimiento sobre la superficie externa del revestimiento para formar el recubrimiento. El recubrimiento tiene un gradiente que emana desde la superficie del revestimiento hacia una superficie externa expuesta del recubrimiento, de tal manera que el porcentaje en peso del primer componente disminuye desde la superficie externa del revestimiento hacia la superficie externa expuesta del recubrimiento y el porcentaje en peso del segundo componente aumenta desde la superficie externa del revestimiento hasta la superficie externa expuesta del recubrimiento, con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

La deposición cinética de la composición de recubrimiento se puede realizar empleando una técnica en la que se calienta un propelente. La técnica de deposición cinética puede ser efectiva para penetrar por lo menos parcialmente la capa que contiene óxido de zirconio formada sobre la superficie externa del revestimiento. El recubrimiento se puede aplicar mediante una o más pasadas de la técnica de deposición cinética. Una primer pasada puede incluir depositar la composición de recubrimiento para formar una primera capa que incluye desde aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del primer componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25 % en peso del segundo componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento. Una pasada final puede incluir depositar la composición de recubrimiento para formar la superficie externa expuesta que comprende desde aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del segundo componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25 % en peso del primer componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

En ciertas realizaciones, se mezcla una porción de la composición de revestimiento depositada cinéticamente adyacente a o cerca de la superficie externa del revestimiento con la capa que contiene óxido de zirconio para formar una capa integrada.

En ciertas realizaciones, el revestimiento de aleación de zirconio se posiciona en un reactor nuclear de agua ligera seleccionado del grupo que consiste de un reactor de agua presurizada y un reactor de agua en ebullición.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento para deposición cinética sobre una superficie externa de un revestimiento de aleación de zirconio de un reactor nuclear de agua ligera para formar un recubrimiento que se adhiere por lo menos parcialmente a dicha superficie externa. El revestimiento de aleación de zirconio tiene inherentemente una capa que contiene óxido de zirconio por lo menos parcialmente formada sobre dicha superficie externa. La composición de recubrimiento incluye un primer componente y un segundo componente. El primer componente se selecciona del grupo que consiste de zirconio, óxido de zirconio y mezclas de los mismos. El segundo componente se selecciona del grupo que consiste de acero inoxidable aleado amorfo y semiamorfo, Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico, Ti_3AlC_2 cerámico, Al_2O_3 , aluminio, siliciuro de zirconio, y mezclas de Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico y Ti_3AlC_2 cerámico. El recubrimiento formado por la composición de recubrimiento tiene un gradiente que emana desde la superficie externa del revestimiento, que sirve como sustrato de recubrimiento, hacia una superficie externa expuesta del recubrimiento de tal manera que el porcentaje en peso del primer componente disminuya desde la superficie externa del revestimiento hacia la superficie externa expuesta del recubrimiento y el porcentaje en peso del segundo componente aumenta desde la superficie externa del revestimiento hasta la superficie externa expuesta del recubrimiento, con base en el porcentaje en peso total de la composición de recubrimiento.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1 es una vista en sección transversal de un sustrato de aleación de zirconio recubierto de acuerdo con la técnica anterior;

La figura 2 es una vista en sección transversal de un sustrato de aleación de zirconio recubierto de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención; y

La figura 3 es un diagrama de bloques de un procedimiento para aplicar un material de recubrimiento que emplea una técnica de deposición cinética de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

Descripción de la realización preferente

La invención proporciona una composición de recubrimiento que incluye un compuesto de zirconio y un compuesto que protege la superficie de revestimiento de la oxidación en masa. La composición de recubrimiento se deposita sobre una superficie externa de un revestimiento de aleación de zirconio, por ejemplo, un tubo. La deposición se puede realizar utilizando diversas técnicas convencionales, tal como una técnica de deposición cinética (se refiere a "pulverización en frío"). El tubo de revestimiento de aleación de zirconio tiene normalmente una capa de óxido de zirconio formada inherentemente en por lo menos una porción de su superficie externa. La deposición de la composición de recubrimiento da lugar a que se forme un recubrimiento en por lo menos una porción de la superficie externa del tubo de revestimiento de aleación de zirconio.

El revestimiento de aleación de zirconio se posiciona en el núcleo de un reactor nuclear de agua ligera, tal como un reactor de agua presurizada (PWR) o un reactor de agua en ebullición (BWR). De esta forma, el revestimiento está expuesto a un ambiente de agua a alta temperatura y presión.

La composición de recubrimiento de la invención incluye un primer componente y un segundo componente. El primer componente incluye zirconio, óxido de zirconio o mezclas de los mismos. El segundo componente incluye acero inoxidable aleado amorfo y semiamorfo, Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico, Ti_3AlC_2 cerámico, Al_2O_3 , aluminio, siliciuro de zirconio ($ZrSi_2$), o mezclas de Zr_2AlC , Ti_2AlC y Ti_3AlC_2 .

En razón a que el revestimiento de aleación de zirconio tiene inherentemente por lo menos parcialmente formado sobre su superficie externa una capa o película que contiene óxido de zirconio, la composición de recubrimiento se deposita normalmente sobre y se adhiere a esta capa que contiene óxido de zirconio. La deposición de la composición de recubrimiento de la invención da como resultado un recubrimiento o matriz de gradiente que emana desde la superficie externa del revestimiento de aleación de zirconio hasta una superficie externa expuesta del recubrimiento. Este recubrimiento de gradiente es efectivo para eliminar la oxidación en masa del revestimiento de aleación de zirconio luego de la exposición a condiciones PWR o BWR, por ejemplo, el refrigerante que circula en el núcleo del reactor. El gradiente del recubrimiento es tal que la cantidad o porcentaje en peso (con base en el peso total de la composición de recubrimiento) de cada uno de los primero y segundo componentes aumenta o disminuye a medida que el grosor del recubrimiento emana desde la superficie del recubrimiento que está adyacente a o cerca de la superficie de revestimiento de aleación de zirconio hacia la superficie externa expuesta del recubrimiento. En ciertas realizaciones, la cantidad del primer componente disminuye a medida que el grosor del recubrimiento emana desde la superficie adyacente a o cerca de la superficie de revestimiento de aleación de zirconio hacia la superficie de recubrimiento externa expuesta, y la cantidad del segundo componente aumenta a medida que el grosor del recubrimiento emana desde la superficie adyacente a o cerca de la superficie de revestimiento de aleación de zirconio hacia la superficie de revestimiento exterior expuesta. Adicionalmente, la disminución en la cantidad del primer componente puede corresponder al aumento en la cantidad del segundo componente. Por ejemplo, cuando el porcentaje en peso del primer componente disminuye desde aproximadamente 75 % en peso en la superficie del recubrimiento adyacente a o cerca de la superficie del revestimiento hasta aproximadamente el 10 % en peso en la superficie externa expuesta, el porcentaje en peso del segundo componente aumenta correspondientemente desde aproximadamente 25 % en peso en la superficie del recubrimiento adyacente a o cerca de la superficie de revestimiento hasta aproximadamente el 90 % en peso en la superficie externa expuesta del recubrimiento. En ciertas realizaciones, el porcentaje en peso de cada uno de los primero y segundo componentes puede disminuir y aumentar, respectivamente, de tal manera que el primer componente esté presente sobre la superficie externa expuesta del recubrimiento en una cantidad desde aproximadamente 0 % en peso y el segundo componente está presente sobre la superficie externa expuesta del recubrimiento en una cantidad desde aproximadamente 100 % en peso.

La composición de recubrimiento se puede depositar sobre la superficie externa del revestimiento de aleación de zirconio para formar el recubrimiento de gradiente al emplear diversas técnicas de recubrimiento conocidas en el arte. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento se deposita utilizando una técnica de deposición cinética convencional que por lo general incluye dirigir material particulado por una corriente de gas hacia un sustrato. De acuerdo con la invención, normalmente, la composición de recubrimiento es propulsada por una corriente de gas propulsor hacia el revestimiento de aleación de zirconio. El primer y segundo componentes de la composición de recubrimiento pueden ser propulsados cada uno por separado o pueden ser propulsados juntos, por ejemplo, en una mezcla o mezcla. La composición de recubrimiento puede ser propulsada a temperatura ambiente o puede precalentarse a una temperatura elevada, por ejemplo, a la temperatura de fusión del primer y segundo componentes o por encima de esta. Sin pretender estar ligado a teoría alguna particular, se considera que este procedimiento de deposición cinética es capaz de romper por lo menos parcialmente la capa de óxido de zirconio que se forma inherentemente sobre el revestimiento de aleación de zirconio de tal manera que el recubrimiento resultante está firmemente adherido, por ejemplo, átomo a átomo, a la superficie del revestimiento.

El recubrimiento de gradiente se puede formar en varias pasadas o en una sola pasada. En ciertas realizaciones en las que se emplean varias pasadas, la primera pasada incluye una cantidad en exceso del primer componente. Es decir, el primer componente está presente en más de aproximadamente 50 % en peso con base en el peso total de la composición de recubrimiento. En otras realizaciones, el primer componente en la primera pasada puede estar presente en aproximadamente 75 % en peso o más con base en el peso total de la composición de recubrimiento. El resto de la composición de recubrimiento está compuesta por el segundo componente. En ciertas realizaciones, la primera pasada incluye aproximadamente 100 % en peso del primer componente y aproximadamente 0 % en peso del segundo componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento. En cada pasada posterior, la

cantidad del primer componente disminuye y la cantidad del segundo componente aumenta. En ciertas realizaciones, la cantidad en la que disminuye el primer componente es igual a la cantidad en que aumenta el segundo componente.

En realizaciones alternativas, se emplea una técnica de pasada única. En estas realizaciones, la cantidad (por ejemplo, porcentaje en peso) de cada uno de los primero y segundo componentes en la composición de recubrimiento varía continuamente para producir el recubrimiento de gradiente.

La metodología de deposición cinética de la invención produce un recubrimiento de gradiente integrado que es más rico en el primer componente, por ejemplo, zirconio u óxido de zirconio, en la porción del revestimiento que está más cerca del sustrato, por ejemplo, el revestimiento de aleación de zirconio y más rico en el segundo componente, por ejemplo, el material resistente a la oxidación, en la porción del recubrimiento que está más cerca de la superficie expuesta del recubrimiento. En ciertas realizaciones de acuerdo con la invención, el primer componente está presente en exceso (por ejemplo, en comparación con el segundo componente) cerca de la superficie de revestimiento de aleación de zirconio y la presencia del primer componente disminuye a lo largo del grosor del recubrimiento de tal manera que la superficie expuesta del recubrimiento tiene un exceso del segundo componente. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría particular, se considera que la mayor presencia del primer componente adyacente a o cerca de la superficie del tubo de revestimiento mejora la incorporación del recubrimiento de gradiente sobre y dentro de la superficie, ya que la composición de recubrimiento es químicamente similar a la composición del revestimiento de aleación de zirconio y, gradualmente cambia la expansión térmica y las características de hinchamiento por radiación para minimizar las tensiones térmicas y de radiación durante la operación.

En ciertas realizaciones de la invención, el recubrimiento de gradiente de la invención se crea al depositar cinéticamente una primera capa de la composición de recubrimiento que incluye desde aproximadamente 50 % hasta aproximadamente 100 % o de más de aproximadamente 50 % hasta aproximadamente 100 % o desde aproximadamente 75 %, hasta aproximadamente 95 % en peso del primer componente, y desde aproximadamente el 0 % hasta aproximadamente 50 % o desde aproximadamente el 0 % a menos desde aproximadamente el 50 % o desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente 25 % en peso del segundo componente, con base en el peso total de la composición de recubrimiento. En ciertas realizaciones, el primer componente es una aleación de zirconio. Posteriormente, se pueden depositar capas adicionales de la composición de recubrimiento sobre la primera capa. En ciertas realizaciones, en cada una de las capas adicionales, la cantidad del primer componente disminuirá sucesivamente y la cantidad del segundo componente aumentará sucesivamente. Como resultado, la superficie externa expuesta del recubrimiento está compuesta por un exceso del segundo componente, de tal manera que conserva el comportamiento resistente a la oxidación del segundo componente mientras está presente una base (por ejemplo, capas subyacentes) que es rica en zirconio, es decir, el primer componente.

El procedimiento de la invención por lo general está dirigido a depositar un material resistente a la oxidación en una capa de óxido de zirconio, de tal manera que el material resistente a la oxidación finalmente penetre en el sustrato de zirconio dando como resultado una fuerte adhesión, y el material resistente a la oxidación depositado sobre la superficie de revestimiento exterior expuesta proporciona una superficie resistente a la oxidación densa que protege el sustrato subyacente del ambiente del reactor nuclear.

La figura 2 muestra un recubrimiento de gradiente integrado depositado sobre un sustrato 10 de aleación de zirconio de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención. En la figura 2, una capa 20 de recubrimiento que contiene aleación de zirconio, por ejemplo, el primer componente se aplica al sustrato 10 de aleación de zirconio. El sustrato 10 de aleación de zirconio incluye una capa 12 de oxidación sobre el mismo. La capa 20 de recubrimiento es adyacente a la capa 12 de oxidación. Dentro de la capa 20 de recubrimiento hay una capa 22 de integración. Sin pretender limitarse a ninguna teoría particular, se considera que una porción de la capa 20 de recubrimiento se mezcla o se integra con una porción de la capa 12 de oxidación, para formar la capa 22 de integración adyacente a la capa 12 de oxidación, que puede penetrar dentro del sustrato 10 de aleación de zirconio. El contenido de zirconio (por ejemplo, el primer componente) de la capa 20 de recubrimiento aumenta hacia el sustrato 10 de aleación de zirconio como se muestra por la flecha 24 y el contenido de especies que no son de zirconio (por ejemplo, el segundo componente) aumenta hacia la superficie 26 externa como se muestra por la flecha 28.

Normalmente, se deposita la capa 20 de recubrimiento de gradiente y se forma la capa 22 de integración como resultado de varias pasadas de la técnica de deposición cinética descrita aquí. Cada deposición sucesiva aumenta en las especies de aleaciones que no son de zirconio, por ejemplo, el segundo componente, y disminuye en la aleación de zirconio, por ejemplo, el contenido del primer componente. En ciertas realizaciones, se puede emplear una técnica de deposición de un solo paso en la que la propia composición de recubrimiento se altera de forma continua, de tal manera que no se requieren múltiples pasadas. El grosor de la capa 20 de recubrimiento puede variar y en ciertas realizaciones es menor o igual hasta aproximadamente 100 micrómetros de grosor, o más preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 micrómetros de grosor, o desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 micrómetros de grosor.

La mayor concentración de aleación de zirconio, por ejemplo, el primer componente, cerca de la base de la capa 20 de recubrimiento, por ejemplo, su presencia en exceso cuando se compara con el segundo componente (no de zirconio), y su presencia en general, reduce las tensiones térmicas incorporadas mediante la técnica de deposición cinética y en operación, se reduce el coeficiente térmico y los desajustes de hinchamiento por radiación entre el aditivo

resistente a la corrosión, por ejemplo, el segundo componente y el revestimiento de aleación de zirconio, aumentando de esta forma la propensión de la capa 20 de recubrimiento a adherirse al revestimiento 10 de aleación de zirconio.

El recubrimiento de gradiente de la invención proporciona numerosos beneficios sobre los recubrimientos resistentes a la corrosión conocidos. Por ejemplo, se pueden aplicar los recubrimientos conocidos sobre la superficie de, por ejemplo, la capa de oxidación, superpuesta lo que resulta en pobre adhesión y falla. En la invención como se muestra en la figura 2, el recubrimiento de gradiente proporciona material resistente a la oxidación directamente sobre la capa de oxidación que finalmente penetra en el revestimiento de aleación de zirconio, lo que da como resultado una fuerte adhesión y una superficie densa resistente a la oxidación que protege el revestimiento subyacente del ambiente del reactor.

- 5
- 10
- 15

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un recubrimiento (20) de gradiente sobre una superficie externa de un revestimiento (10) de aleación de zirconio, que comprende:
5 proporcionar el revestimiento (10) de aleación de zirconio que inherentemente tiene una capa (12) que contiene óxido de zirconio por lo menos parcialmente formada sobre la superficie externa;
proporcionar una composición de recubrimiento, que comprende:
un primer componente seleccionado del grupo que consiste de zirconio, óxido de zirconio, y mezclas de los mismos; y
10 un segundo componente seleccionado del grupo que consiste de, Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico, Ti_3AlC_2 cerámico, Al_2O_3 , aluminio, siliciuro de zirconio, acero inoxidable aleado amorfo y semiamorfo y mezclas de Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico y Ti_3AlC_2 cerámico; y
depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento sobre la capa (12) que contiene óxido de zirconio sobre la superficie externa del revestimiento (10), en el que una cantidad del primer componente y una cantidad del segundo componente en la composición de recubrimiento varía durante esta etapa de depósito, de tal manera que el primer
15 componente constituye inicialmente un exceso en peso y hay un resto del segundo componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento, y posteriormente durante esta etapa de depósito, una cantidad del primer componente disminuye sucesivamente y una cantidad del segundo componente aumenta sucesivamente en la composición de recubrimiento, para formar el recubrimiento (20) de gradiente que tiene un gradiente (36), de tal manera que como emana un grosor del recubrimiento desde la superficie externa del revestimiento (10) hacia una
20 superficie (26) externa expuesta del recubrimiento (20), el porcentaje en peso del primer componente disminuye desde la superficie externa del revestimiento (10) hacia la superficie (26) exterior expuesta del recubrimiento (20), y el porcentaje en peso del segundo componente aumenta desde la superficie externa del revestimiento (10) hasta la superficie (26) externa expuesta del recubrimiento (20), de tal manera que el segundo componente constituye un exceso en peso en la superficie (26) externa expuesta.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento se realiza al emplear un gas propulsor u otro propelente.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que se calienta el gas propulsor u otro propelente.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento es efectiva para penetrar por lo menos parcialmente la capa (12) que contiene óxido de zirconio.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento incluye una o más pasadas para formar el recubrimiento.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que una primera pasada comprende depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento para formar una primera capa que comprende de aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del primer componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25
35 % en peso del segundo componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que una pasada final comprende depositar (34) cinéticamente la composición de recubrimiento para formar la superficie (26) externa expuesta que comprende desde aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del segundo componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25 % en peso del primer componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una porción de la composición de recubrimiento está depositada (34) cinéticamente adyacente hacia o cerca de la superficie externa y se mezcla con la capa (12) que contiene óxido de zirconio para formar una capa (22) integrada.
9. Un revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto, que se puede obtener mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1-8 que comprende:
45 un revestimiento (10) de aleación de zirconio;
una capa (12) que contiene óxido de zirconio inherentemente formado sobre el revestimiento (10) de aleación de zirconio;
un recubrimiento (20), que tiene un gradiente (36) y un grosor, aplicado al revestimiento (10) de aleación de zirconio con la capa (12) que contiene óxido de zirconio formada sobre la misma, el recubrimiento (20) comprende:
50 un primer componente seleccionado del grupo que consiste de zirconio, óxido de zirconio y mezclas de los mismos; y

un segundo componente seleccionado del grupo que consiste de Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico, Ti_3AlC_2 cerámico, Al_2O_3 , aluminio, siliciuro de zirconio, acero inoxidable aleado amorfo y semiamorfo y mezclas de Zr_2AlC cerámico, Ti_2AlC cerámico y Ti_3AlC_2 cerámico,

- 5 en el que, el grosor del recubrimiento emana desde la superficie externa del revestimiento (10) hacia una superficie (26) externa expuesta del recubrimiento (20), de tal manera que el porcentaje en peso del primer componente disminuye desde la superficie externa del revestimiento (10) hacia la superficie (26) externa expuesta del recubrimiento (20), y el porcentaje en peso del segundo componente aumenta desde la superficie externa del revestimiento (10) hasta la superficie (26) externa expuesta del recubrimiento (20), para formar el gradiente (36).
- 10 10. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 9, en el que el recubrimiento (20) penetra por lo menos parcialmente la capa (12) que contiene óxido de zirconio.
- 15 11. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 9, en el que el recubrimiento (20) está formado por una o más pasadas de una técnica (34) de deposición cinética, en el que una cantidad del primer componente y una cantidad del segundo componente cada uno varía de tal manera que el primer componente constituye inicialmente un exceso en peso y hay un resto del segundo componente con base en el peso total, y posteriormente una cantidad del primer componente disminuye sucesivamente y una cantidad del segundo componente aumenta sucesivamente, de tal manera que el segundo componente constituye un exceso en peso en la superficie (26) externa expuesta.
- 20 12. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 11, en el que una primera pasada puede incluir depositar (34) cinéticamente una composición de recubrimiento para formar una primera capa que comprende desde aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del primer componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25 % en peso del segundo componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento.
- 25 13. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 11, en el que una pasada final puede incluir depositar (34) cinéticamente una composición de recubrimiento para formar la superficie (26) externa expuesta que comprende desde aproximadamente 75 % hasta aproximadamente 100 % en peso del segundo componente y desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 25 % en peso del primer componente con base en el peso total de la composición de recubrimiento.
14. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 9, en el que una porción (20) del recubrimiento se mezcla con la capa (12) que contiene óxido de zirconio para formar una capa (22) integrada.
- 30 15. El revestimiento (10) de aleación de zirconio recubierto de la reivindicación 9, en el que el grosor del recubrimiento (20) es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 micrómetros, preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 micrómetros.

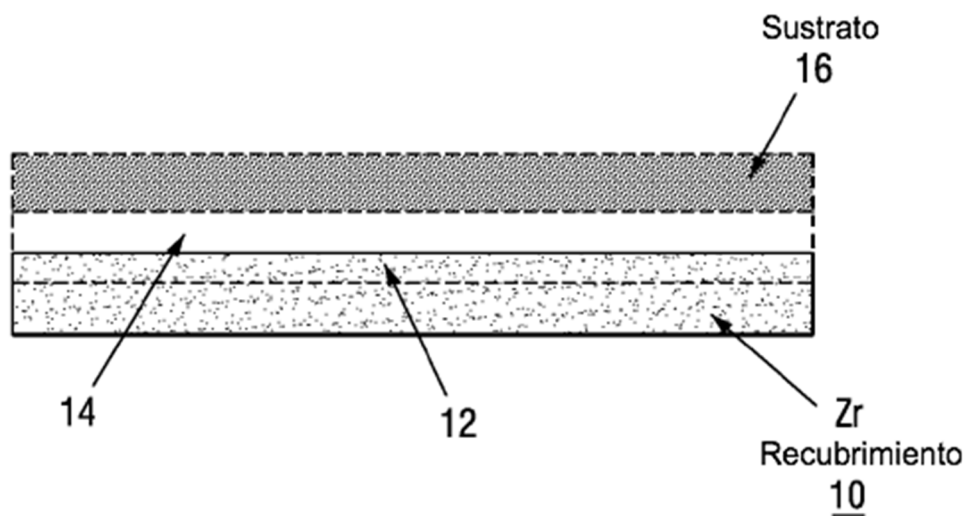


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

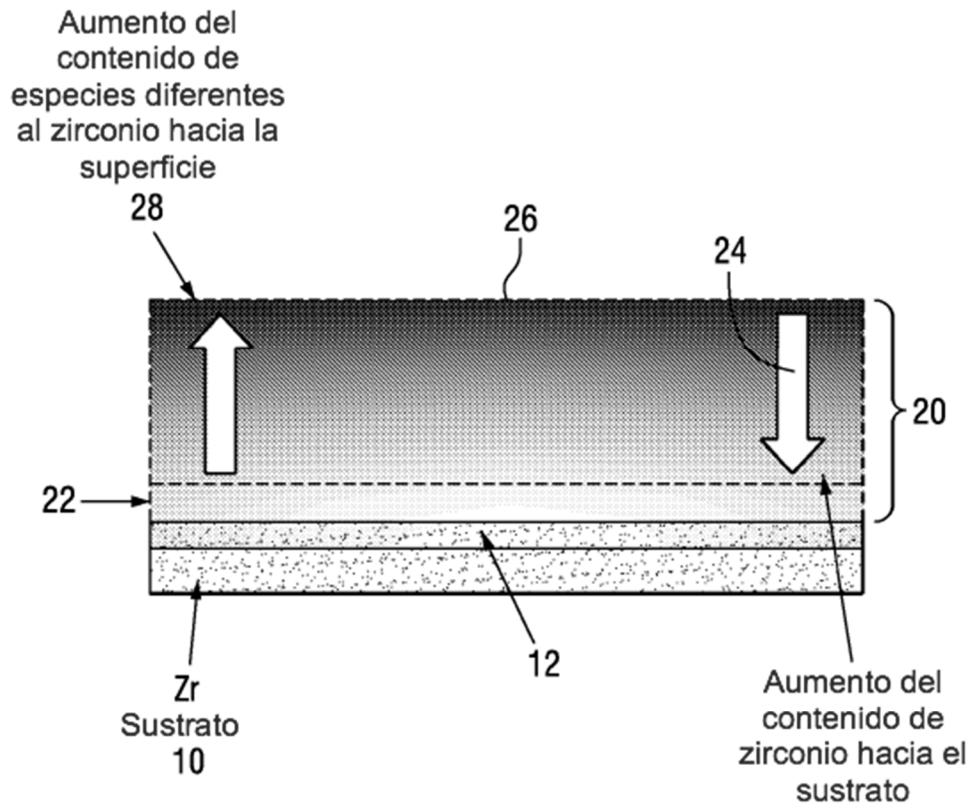


FIG. 2

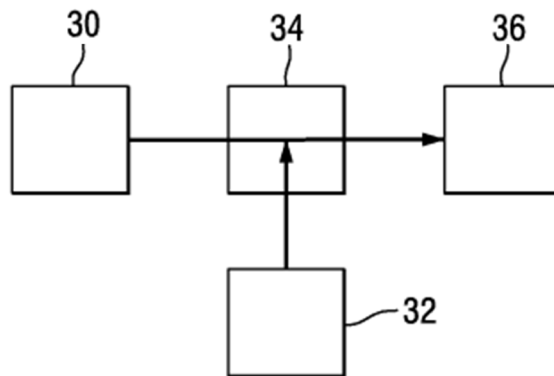


FIG. 3