

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 358**

51 Int. Cl.:

C23C 28/02	(2006.01)	G21C 21/16	(2006.01)
C23C 4/08	(2006.01)	C23C 4/134	(2006.01)
C25D 5/10	(2006.01)	C23C 14/16	(2006.01)
C25D 5/12	(2006.01)		
C23C 16/06	(2006.01)		
C23C 16/455	(2006.01)		
C23C 18/16	(2006.01)		
G21C 21/02	(2006.01)		
G21C 3/07	(2006.01)		
G21C 21/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/US2015/022898**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15183396**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15799098 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3149226**

54 Título: **Deposición de un revestimiento protector que incluye capas de metal y cromo sobre aleación de circonio para aplicaciones en el ámbito de la energía nuclear**

30 Prioridad:
27.05.2014 US 201414287435

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2020

73 Titular/es:
**WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC
(100.0%)
1000 Westinghouse Drive, Suite 141
Cranberry Township, PA 16066, US**

72 Inventor/es:
**MAZZOCCOLI, JASON P.;
XU, PENG;
RAY, SUMIT;
LONG, CARROLL J. JR. y
EDDY, GRANT L.**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 754 358 T3

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

DESCRIPCIÓN

Deposición de un revestimiento protector que incluye capas de metal y cromo sobre aleación de circonio para aplicaciones en el ámbito de la energía nuclear

Antecedentes

5 1. Campo

La presente invención se refiere a encamisados de varillas de combustible revestidas con aleación de circonio y a procedimientos de fabricación de elementos combustible a base de circonio para reactores nucleares de agua que incluyen un revestimiento de cromo y una capa metálica intermedia depositada entre el encamisado y el revestimiento de cromo para potenciar la resistencia a la corrosión en episodios de accidentes en un reactor nuclear y durante su funcionamiento normal.

15 2. Descripción de la técnica relacionada

En un reactor nuclear de agua nuclear comercial típico, por ejemplo un reactor de agua a presión (PWR), un reactor de agua pesada (por ejemplo, un CANDU), o un reactor de agua en ebullición (BWR), el núcleo del reactor incluye un gran número de conjuntos combustible, cada uno de los cuales está compuesto por una pluralidad, por ejemplo unos haces o conjuntos, de elementos combustible alargados o de varillas de combustible. Los conjuntos combustible varían de tamaño y diseño dependiendo del tamaño deseado del reactor y del núcleo.

Las varillas de combustible contienen cada una material fisionable de combustible nuclear, por ejemplo al menos un material entre dióxido de uranio (UO_2), dióxido de plutonio (PuO_2), dióxido de torio (ThO_2), nitruro de uranio (UN) y siliciuro de uranio (U_3Si_2) y mezclas de estos. Al menos una porción de las varillas de combustible también incluyen un material absorbente de neutrones, como por ejemplo boro o compuestos de boro, gadolinio o compuestos de gadolinio, erbio, o compuestos de erbio, y similares. El material absorbente de neutrones puede estar presente sobre o en pastillas (o en pastillas) en forma de una pila de una pila de pastillas de combustible nuclear. Así mismo, pueden utilizarse formas anulares o en partículas.

El combustible está encapsulado en unos tubos cerrados herméticamente, generalmente designados como encamisado de combustible. Cada una de las varillas de combustible presenta un encamisado que actúa como confinamiento para contener el material fisible. Las varillas de combustible se agrupan entre sí en una formación organizada para suministrar un flujo de neutrones suficiente dentro del núcleo para soportar un índice elevado de fisión nuclear y, de esta manera, liberar una gran cantidad de energía en forma de calor. El encamisado mantiene el combustible en una posición, para lo que la fisión controlada puede desarrollarse y generar calor. Un líquido refrigerante, por ejemplo agua, es bombeado a través del núcleo del reactor para extraer el calor generado en el núcleo del reactor para la producción de trabajo útil, por ejemplo electricidad. El encamisado, a continuación, transfiere el calor desde el combustible hasta el agua presurizada que circula alrededor del bucle primario del sistema de líquido refrigerante del reactor. El agua calentada en el bucle primario es utilizada para hervir agua en un generador de vapor y el vapor es a continuación expandido en una turbina que energiza un generador eléctrico. Como alternativa, se puede permitir que el agua que circula a través del reactor hierva para generar directamente vapor, el cual, a continuación, se expande dentro de una turbina.

En un reactor nuclear comercial típico, los conjuntos combustible dispuestos en el núcleo presentan cada uno unas toberas superior e inferior. Una pluralidad de manguitos de guía alargados separados transversalmente a intervalos regulares se extiende longitudinalmente entre las toberas. La pluralidad de elementos combustible o varillas alargados que componen los conjuntos combustible están separados transversalmente a intervalos regulares uno de otro y respecto de los manguitos de guía. Una pluralidad de rejillas de soporte transversales están separadas regularmente de manera axial a lo largo de y fijadas a los manguitos de guía. Las rejillas son utilizadas para mantener con exactitud la separación y el soporte entre las varillas de combustible en el reactor nuclear, proporcionar soporte lateral a las varillas de combustible e inducir la mezcla del líquido refrigerante.

La FIG. 1 muestra una vasija de seguridad 10 del reactor nuclear ejemplar y un centro 14 del núcleo. El centro 14 del núcleo incluye una pluralidad de conjuntos 22 combustible coextendidos, verticales, paralelos. A los fines de la presente descripción, las demás estructuras internas de la vasija pueden dividirse en elementos internos 24 inferiores y elementos internos 26 superiores. En diseños convencionales, la función de los elementos internos inferiores es soportar, alinear y guiar los componentes del núcleo y el instrumental así como el flujo directo dentro de la vasija. Los elementos internos superiores restringen o proporcionan una restricción secundaria de los conjuntos 22 combustible (solo dos de los cuales se muestran por razones de sencillez en la FIG. 1), y soportan y guían el instrumental y los componentes como por ejemplo las varillas 28 de control. En el reactor ejemplar mostrado en la FIG. 1, el líquido refrigerante entra en la vasija 10 del reactor a través de una o más toberas 30 de entrada, fluye hacia abajo a través de un conductor anular entre la vasija y el barrilete 32 del núcleo, es girado 180° dentro de una cámara impelente 34 inferior, pasa hacia arriba a través de una placa 37 de soporte inferior y de una placa 36 inferior del núcleo tras lo cual los conjuntos combustible quedan asentados y a través de y alrededor de los conjuntos. En algunos diseños, la placa 37 de soporte superior y la placa 36 inferior del núcleo son sustituidas por una única estructura, una placa de soporte inferior del núcleo que presenta la misma elevación que la de la placa

37. El flujo del líquido refrigerante a través del núcleo y que rodea el área 38 es típicamente de gran tamaño, del orden de 1.512.000 litros por minuto, a una velocidad de aproximadamente 6.10 metros por segundo. La caída resultante de la presión y las fuerzas de fricción tienden a provocar que los conjuntos combustible se eleven, movimiento que resulta restringido por los elementos internos superiores, que incluyen una placa 40 superior circular del núcleo. El líquido refrigerante que sale del núcleo 14 fluye a lo largo del lado inferior de la placa 40 superior del núcleo y hacia arriba a través de una pluralidad de perforaciones 42. El líquido refrigerante, a continuación fluye hacia arriba y radialmente hacia fuera hacia una o más toberas 44 de salida.

Uno de los conjuntos 22 combustible ejemplares, como se muestra en la FIG. 1, se muestra con mayor detalle en la FIG. 2. Cada uno de los conjuntos 22 combustible incluye unos tirantes o brazos 52 que se extienden radialmente y unas varillas 66 de combustible agrupadas en una formación de ellas. Las varillas 66 de combustible se mantienen en relación regularmente espaciada unas respecto de otras mediante las rejillas 64 separadas regularmente a lo largo de la extensión del conjunto combustible. En su extremo inferior, una tobera 58 de fondo soporta cada uno de los conjuntos 22 combustible sobre una placa 36 inferior del núcleo. En su extremo superior, cada uno de los conjuntos 22 combustible incluye una tobera 62 superior. Un tubo 68 para el instrumental está situado en el centro y se extiende entre y está montado sobre las toberas 58 y 62 inferior y superior. Cada varilla 66 de combustible incluye una pluralidad de pastillas 70 de combustible nuclear y está cerrada en sus extremos opuestos mediante unos tapones 72 y 74, respectivamente, superior e inferior. Las pastillas 70 se mantienen en una pila mediante un muelle 76 de la cámara impelente dispuesto entre el tapón 72 terminal superior y la parte superior de la pila de pastillas. Las pastillas 70 de combustible, compuestas por material fisiónable, son responsables de la creación de la energía reactiva del reactor.

Cada una de las varillas 66 de combustible incluye un encamisado que rodea las pastillas para funcionar como barrera para impedir que los subproductos de la fisión entren en el líquido refrigerante y contaminen así el sistema del reactor. El encamisado sobre las varillas de combustible puede estar compuesto por una aleación a base de circonio (Zr). El encamisado puede incluir Zr y hasta aproximadamente un dos por ciento en peso de otros metales, por ejemplo Niobio (Nb), estaño (Sn), hierro (Fe), cromo (Cr) y combinaciones de estos.

En la técnica es sabido que existen diversos problemas relacionados con el encamisado de las varillas de combustible nuclear, incluyendo la rápida corrosión del tubo de aleación de Zr a temperaturas elevadas asociadas con un escenario de accidente nuclear. En el caso de un accidente, como por ejemplo de una Pérdida de Accidente del Refrigerante, la temperatura dentro del núcleo del reactor puede sobrepasar los 1200° C. A temperaturas muy altas, el Zr rápidamente se oxida en presencia de vapor lo que provoca la degradación de las varillas de combustible y la producción de grandes cantidades de hidrógeno lo que puede conducir a explosiones químicas. Así mismo, la ruptura de la barrera de combustible / encamisado en combinación con las explosiones puede provocar una contaminación de gran alcance de la planta y del entorno circundante.

La aplicación sobre la superficie exterior del elemento combustible de un revestimiento resistente a la oxidación que sea capaz de soportar las altas temperaturas, por ejemplo, de aproximadamente 1200° C y superiores, puede proporcionar a los operadores y a los sistemas de seguridad un periodo de tiempo más prolongado para restaurar el núcleo del reactor hasta situarlo en condiciones seguras y, por tanto, al menos reducir y potencialmente evitar las consecuencias potenciales negativas asociadas con la oxidación del Zr y la degradación de las varillas de combustible en un escenario de accidente.

Los documentos de patente WO 2013/160587 A1 y US 2013/034448 divulgan un procedimiento de fabricación de un conjunto nuclear que comprende una aleación de circonio con un revestimiento de protección multicapa.

Es un objetivo de la presente invención proveer un encamisado de varilla de combustible revestida multicapa y un procedimiento de fabricación de un encamisado de combustible nuclear con una aleación de Zr que incorpore una capa metálica intermedia entre la aleación de Zr y un revestimiento de cromo que es aplicado al elemento de combustible nuclear de aleación de Zr según se desarrolla en las reivindicaciones 1 y 7. La capa metálica intermedia y el revestimiento de cromo sobre el sustrato de aleación de Zr potencian la resistencia a la corrosión aplicando una capa de óxido de cromo protectora después de la exposición al vapor o al agua. Aparatos y técnicas de deposición convencionales conocidas son utilizadas para aplicar la capa metálica intermedia adherente y el revestimiento de cromo.

Sumario de la invención

En un aspecto, la invención proporciona un composite revestido que incluye un sustrato de aleación de circonio, una primera composición de revestimiento depositada sobre el sustrato para formar una primera capa de revestimiento y una segunda composición de revestimiento depositada sobre la primera capa de revestimiento para formar una segunda capa de revestimiento según se desarrolla en la reivindicación 1.

El sustrato es un encamisado de varilla de combustible en un reactor nuclear de agua.

El metal elemental puede ser un metal noble u otros metales apropiados. En determinadas formas de realización, el metal elemental se selecciona entre el grupo compuesto por paladio, níquel, cobre y combinaciones de estos.

El metal elemental puede presentar un punto de fusión superior a una temperatura predeterminada. En determinadas formas de realización, el punto de fusión es superior a 1200° C.

5 Una composición eutéctica puede formar una superficie de contacto seleccionada entre el grupo compuesto por una superficie de contacto entre la primera capa de revestimiento y el sustrato y una superficie de contacto entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento. El metal elemental puede ser seleccionado de manera que el punto de fusión de la composición eutéctica sea superior a una temperatura predeterminada. En determinadas formas de realización, el punto de fusión es superior a 1200° C.

El metal elemental puede tener una sección transversal de absorción de neutrones débil.

10 En otro aspecto, la invención provee un procedimiento de revestimiento de un sustrato de aleación de circonio para su uso en un reactor nuclear de agua según se desarrolla en la reivindicación 7. El procedimiento incluye la obtención del sustrato de aleación de circonio, la deposición sobre la superficie exterior del sustrato de una primera composición de revestimiento para formar una primera capa de revestimiento y la deposición sobre la primera capa de revestimiento de una segunda composición de revestimiento para formar una segunda capa de revestimiento. La primera composición de revestimiento incluye un metal elemental, y la segunda composición de revestimiento incluye cromo elemental.

15 La primera composición de revestimiento y la segunda composición de revestimiento pueden cada una ser depositadas utilizando electrodeposición. En determinadas formas de realización, la segunda composición de revestimiento es depositada utilizando un baño acuoso de ácido crómico.

20 La primera composición de revestimiento y la segunda composición de revestimiento pueden ser, cada una, depositadas empleando un proceso seleccionado entre el grupo compuesto por pulverización térmica, pulverización por plasma, revestimiento al arco metálico, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor por haz de electrones, deposición catódica, deposición por láser pulsado, galvanoplastia, deposición electroforética, revestimiento químico y deposición de capa atómica.

25 La primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento pueden ser depositadas de manera que formen un revestimiento protector con un grosor de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 micrómetros.

Breve descripción de los dibujos

Una comprensión más acabada de la invención se puede obtener a partir de la descripción subsecuente de las formas de realización preferentes tomadas en combinación con los dibujos que se acompañan, en los que:

30 La FIG. 1 es una vista en alzado, parcialmente en sección, de una vasija de reactor nuclear y de componentes internos, de acuerdo con la técnica anterior;

la FIG. 2 es una vista en alzado, parcialmente en sección, de un conjunto combustible ilustrado como se muestra en la FIG. 1 en forma verticalmente acortada, con partes recortadas en aras de la claridad, de acuerdo con la técnica anterior;

35 la FIG. 3 es una vista en sección transversal, parcialmente en sección, de una varilla de combustible, de acuerdo con la técnica anterior;

la FIG. 4 es una vista en sección transversal de un sustrato de encamisado de varilla de combustible que presenta unos primero y segundo revestimientos depositados sobre la superficie exterior, de acuerdo con determinadas formas de realización de la invención; y

40 la FIG. 5 es una vista en sección transversal de un encamisado de varilla de combustible que presenta unos primero y segundo revestimientos depositados sobre la superficie exterior, de acuerdo con determinadas formas de realización de la invención.

Descripción de la forma de realización preferente

45 La invención se refiere a elementos de varillas de combustible para su uso en reactores nucleares de agua, por ejemplo reactores de agua presurizada y reactores de agua en ebullición. Los elementos de varillas de combustible incluyen un sustrato de aleación de circonio (Zr), por ejemplo, un encamisado. El encamisado puede estar compuesto y construido por una diversidad de materiales convencionales conocidos en la técnica. Como se describió anteriormente, es conocido el sistema de construir un revestimiento de varilla de combustible para un reactor nuclear de agua a partir de una aleación de Zr que contiene una cantidad minoritaria de hasta aproximadamente un 2% de peso de la composición de otros metales, por ejemplo, peso no limitados a, Niobio (Nb), estaño (Sn), hierro (Fe), Cromo (Cr) y combinaciones de estos.

50 La FIG. 3 ilustra un diseño de la técnica anterior que muestra unas pastillas 1 de combustible, un encamisado 2 de varillas de combustible de aleación de Zr, un dispositivo 4 de contención de muelle y unos taponés 6 terminales. El encamisado 2 de varilla de combustible tiene típicamente la forma de un tubo alargado que presenta una cavidad

formada en su interior y dos extremos abiertos. Uno de los tapones 6 terminales, esto es, el situado más próximo al dispositivo 4 de retención, es típicamente designado como el tapón terminal superior. El grosor de la pared del tubo puede variar. En determinadas formas de realización, el grosor de la pared del tubo oscila entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 micrómetros o entre aproximadamente 200 y 400 micrómetros. La cavidad presenta
 5 unas pastillas 1 de combustible contenidas en su interior y típicamente un dispositivo 4 de retención, por ejemplo un muelle, para mantener la configuración, por ejemplo una pila de las pastillas 1 de combustible. Uno de los tapones 6 terminales está situado en o dentro de cada extremo abierto del encamisado 2 de varilla de combustible para proveer un cierre estanco e impedir que el líquido refrigerante del reactor que circula por dentro del núcleo entre en la cavidad del encamisado 2 de varilla de combustible. El encamisado 2 de varilla de combustible está situado en el
 10 núcleo del reactor nuclear de agua.

El sustrato de aleación de Zr está, al menos parcialmente, revestido con un material o composición de revestimiento resistente a la oxidación que incluye cromo elemental (Cr) para potenciar la resistencia a la corrosión del sustrato en condiciones de accidentes del reactor nuclear. Una capa de óxido de cromo protectora está formada cuando está
 15 expuesta a vapor o agua. El revestimiento de cromo elemental es aplicado utilizando aparatos y técnicas de deposición convencionales conocidas. En determinadas formas de realización, el revestimiento que contiene cromo elemental es aplicado empleando aparatos y técnicas de electrodeposición convencionales que incluyen el uso de un baño acuoso de ácido crómico. Un inconveniente de esta técnica es que el ácido crómico puede provocar una oxidación considerable del sustrato de aleación de Zr.

Para reducir o precluir la oxidación del sustrato de aleación de Zr, una capa metálica intermedia es depositada sobre el sustrato de aleación de Zr antes de la deposición del revestimiento de cromo elemental. La invención incluye la deposición de la composición o el material de la capa metálica intermedia sobre, por ejemplo, directamente sobre la superficie exterior del sustrato de aleación de Zr, por ejemplo el encamisado para formar un primer revestimiento exterior. La capa metálica intermedia es depositada utilizando aparatos y técnicas de deposición convencionales que
 20 pueden ser las mismas o similares a la deposición de la capa que contiene cromo elemental. La capa metálica intermedia puede procurar uno o más de los siguientes beneficios: (i) la protección del sustrato de aleación de Zr de la oxidación durante la deposición del revestimiento que contiene cromo elemental, (ii) la adherencia potenciada del revestimiento de cromo elemental al sustrato de aleación de Zr y (iii) la separación del revestimiento de cromo elemental del sustrato de aleación de Zr para evitar las reacciones de Zr - Cr.

Las composiciones y los materiales utilizados en la capa metálica intermedia pueden incluir uno o más metales elementales seleccionados entre los conocidos en la técnica. Metales elementales apropiados incluyen, pero no se limitan a, metales nobles y combinaciones de estos. En determinadas formas de realización, el metal elemental de
 30 uso en la capa metálica intermedia incluye níquel, cobre, paladio y combinaciones de estos.

En determinadas formas de realización, el metal elemental es seleccionado de manera que presente un punto de fusión que sea más alto que una temperatura predeterminada. Por ejemplo, en un accidente del reactor nuclear la temperatura del líquido refrigerante puede alcanzar o sobrepasar los 1200° C. Así, puede ser preferente seleccionar un elemento metálico que presente un punto de fusión superior a 1200° C. Por ejemplo, el paladio puede ser un metal elemental preferente para su uso en determinadas formas de realización de la invención debido a su elevado punto de fusión de 1550° C.
 35

En otras formas de realización, el metal elemental puede ser seleccionado en consideración a la formación potencial de una composición eutéctica (u otra composición intermedia con un punto de fusión bajo) entre la capa metálica intermedia y la aleación de Zr o la capa metálica intermedia y el revestimiento de cromo elemental. En determinadas formas de realización, la composición eutéctica puede presentar un punto de fusión inferior a una temperatura de accidente predeterminada o inferior al punto de fusión del metal elemental en la capa metálica intermedia. El punto de fusión menor de la composición eutéctica puede afectar a la adherencia del revestimiento de cromo elemental sobre el sustrato de aleación de Zr. Así, el metal elemental puede ser seleccionado de manera que una composición eutéctica formada a partir de aquél presente un punto de fusión superior a una temperatura predeterminada, por ejemplo superior a la temperatura del líquido refrigerante durante un accidente del reactor nuclear, por ejemplo superior a 1200° C.
 40 45

En determinadas formas de realización, el metal elemental puede ser seleccionado teniendo en cuenta su sección eficaz neutrónica. Por ejemplo, un metal elemental con una absorción neutrónica débil puede ser seleccionado para minimizar el impacto sobre la absorción de neutrones a partir de la introducción de materiales adicionales sobre el encamisado o pueden ser utilizadas capas delgadas. Una sección transversal neutrónica general oscila entre aproximadamente 10^{-25} cm² y aproximadamente 7×10^{-24} cm² inherente para algunos metales elementales que pueden ser utilizados para la capa metálica intermedia.
 50

En una forma de realización, el paladio (Pd) puede ser seleccionado como metal elemental para su uso en la invención en base al elevado punto de fusión de una composición eutéctica de Zr - Pd que pueda formar. Al emplear Pd como metal elemental, es preferente aplicar un revestimiento delgado de la composición metálica intermedia para reducir el impacto de la sección eficaz neutrónica del Pd.
 55

Al considerar el uso de Cu como metal elemental, se toma en consideración que aun cuando el cobre presenta una sección eficaz neutrónica favorable, por ejemplo leve, una composición eutéctica de Zr - Cu que se pueda formar presenta un punto de fusión más bajo que una eutéctica de Zr - Pd.

5 Así, la selección de un metal elemental apropiado u óptimo para su uso en la invención puede tener en cuenta diversas consideraciones.

10 La composición o el material de revestimiento de cromo elemental es posteriormente depositada sobre la capa metálica intermedia, por ejemplo, el primer revestimiento exterior para formar sobre ella un segundo revestimiento exterior. El sustrato de aleación de Zr resultante o el elemento o combustible presenta un revestimiento protector. Como se ha descrito en la presente memoria, la primera fila que es la capa metálica intermedia resulta eficaz para contribuir a la adherencia del revestimiento de cromo elemental y el revestimiento de cromo elemental es eficaz para procurar una resistencia a la oxidación a altas temperaturas en el caso de un accidente del reactor nuclear.

15 Cada capa del revestimiento protector multicapa puede ser aplicada utilizando aparatos y técnicas de deposición según lo anteriormente descrito. En determinadas formas de realización, el proceso de deposición produce un revestimiento delgado, denso, que formará una capa de pasivación de óxido de cromo cuando queda expuesta a vapor o agua para proteger el sustrato de aleación de Zr subyacente. El grosor y la densidad del revestimiento puede variar. En determinadas formas de realización, el grosor total del revestimiento protector oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 micrómetros. Así mismo, en determinadas formas de realización, la composición utilizada para formar la capa metálica intermedia puede incluir paladio como elemento metálico. El uso de paladio es ventajoso en cuanto su punto de fusión de 1550° C sobrepasa una temperatura de un escenario de accidente de 1200° C. Sin embargo, el grosor de la capa de paladio debe ser lo más delgado posible para minimizar los efectos producidos por la sección de absorción de neutrones de la capa metálica intermedia.

20 Según lo antes descrito, los elementos de combustible incluyen un tapón insertado en cada extremo del tubo para contener el contenido, por ejemplo, la pella de combustible, de su interior. Los tapones pueden estar contruidos a partir del mismo o diferente material / composición que el encamisado. En determinadas formas de realización, en las que el revestimiento protector multicapa de la invención es aplicado empleando un baño acuoso de acuerdo con un proceso de electrodeposición, cada uno de los dos tapones terminales puede ser insertado en los extremos abiertos opuestos del encamisado antes de revestir el encamisado. Así mismo, se contempla que además de aplicar el revestimiento a la superficie exterior del encamisado de aleación de Zr, el revestimiento también puede ser aplicado a la superficie de cada uno de los tapones terminales que esté sustancialmente al mismo nivel que los extremos tubulares del elemento combustible para formar los extremos cerrados. En un proceso de carga de combustible convencional, un tapón terminal es insertado y fijado a un extremo abierto del encamisado para cerrar herméticamente un primer extremo, las pastillas de combustible y el muelle de contención de la pila sean entonces cargadas dentro de la cavidad del encamisado y después de la carga, el otro tapón terminal es insertado y fijado al otro extremo abierto del encamisado. Como alternativa, las pastillas de combustible y la pila retenida pueden ser cargadas dentro del encamisado y, a continuación, ambos tapones terminales pueden ser insertados y fijados a los extremos abiertos del encamisado.

25 En determinadas formas de realización distintas, la deposición de la capa protectora multicapa puede ser dirigida antes de o después de la carga del combustible y del dispositivo de contención dentro de la cavidad, y la inserción de los tapones terminales en los extremos abiertos del encamisado.

30 El revestimiento multicapa sobre la superficie exterior del encamisado de varilla de combustible es aplicado utilizando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa incluye la deposición de una primera composición de revestimiento sobre la superficie exterior del sustrato de aleación de Zr para formar el primer revestimiento exterior, esto es, la capa metálica intermedia, sobre el sustrato. La segunda etapa incluye la deposición de una segunda composición de revestimiento sobre la superficie del primer revestimiento exterior para formar el segundo revestimiento exterior, esto es, el revestimiento de cromo elemental.

35 La FIG. 4 ilustra un encamisado 122 de varilla de combustible de acuerdo con determinadas formas de realización de la invención. El encamisado 122 incluye una pared 121 de tubo alargado que presenta una superficie 123 interior, una superficie 125 exterior, y que forma una cavidad 127. Una composición metálica intermedia es depositada sobre la superficie 125 exterior del encamisado 122 para formar una capa metálica intermedia, por ejemplo, el primer revestimiento 133 sobre la superficie 125 exterior. Una composición de cromo es depositada sobre la capa 133 metálica intermedia para formar un revestimiento de cromo, por ejemplo, un segundo revestimiento 151 sobre la capa 133 metálica intermedia.

40 La FIG. 5 ilustra un encamisado 122 de varilla de combustible de acuerdo con determinadas formas de realización de la invención. La FIG. 5 incluye la pared 121 de tubo alargado, la superficie 123 interior, la superficie 125 exterior, la cavidad 127, la capa 133 metálica intermedia y el revestimiento 151 de cromo, como se muestra en la FIG. 4. Así mismo, la FIG. 5 muestra una pila de pastillas 120 de combustible y un dispositivo 124 de contención situado dentro de la cavidad 127, y un primer extremo 131a y un segundo extremo 131b. Un primer tapón 126a terminal está situado y fijado en el primer extremo 131a y un segundo tapón 126b terminal está situado y fijado en el segundo extremo 131b. Como se muestra en la FIG. 5, la capa 133 metálica intermedia y el revestimiento 151 de cromo son

eficaces para encerrar o encapsular completamente el tubo 122 de encamisado incluyendo los tapones 126a, b terminales.

5 En general, los primero y segundo revestimientos de la invención pueden ser aplicados al sustrato de aleación de circonio utilizando diversos procesos conocidos. Por ejemplo, cada uno entre el primer revestimiento y el segundo revestimiento puede ser aplicado utilizando procesos de electrodeposición conocidos en la técnica. Cuando estos revestimientos son aplicados empleando electrodeposición, una o ambas entre la capa metálica intermedia y la capa de cromo pueden ser designadas como capa de choque.

10 Procesos de deposición conocidos adicionales incluyen el empleo de una pistola pulverizadora térmica y de unos parámetros específicos para crear una única capa para cada uno de los revestimientos. En determinadas formas de realización, la composición del revestimiento puede ser aplicada utilizando un proceso de pulverización térmico, por ejemplo un Combustible - Oxígeno - Hiper - Velocidad (HVOF), Combustible - Aire - Hiper - Velocidad (HVAF), o combinaciones de estos. Estos procesos provocan que las partículas de la composición del revestimiento y se adhieran entre sí para formar un revestimiento. La temperatura utilizada en el proceso HVOF es típicamente de aproximadamente 3000 K. Así mismo, en el proceso HVOF es típico el empleo de una velocidad de partículas media de aproximadamente 450 m/s para partículas metálicas de un tamaño medio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 35 micrómetros.

20 En el proceso de pulverización térmico HVOF hay una pluralidad de pistolas HVOF que utilizan diferentes procedimientos para conseguir una pulverización de gran velocidad. Un procedimiento es básicamente una cámara de combustión HVOF enfriada por agua a alta presión y una larga tobera. En el procedimiento, combustible (queroseno, acetileno, propileno e hidrógeno) y oxígeno son alimentados dentro de la cámara. La combustión produce una llama caliente a gran presión que es forzada tobera abajo, incrementando su velocidad. Polvo, por ejemplo, la composición del revestimiento, puede ser alimentado axialmente dentro de la cámara de combustión HVOF bajo gran presión o alimentado a través del lateral de la tobera donde la presión es menor.

25 Otro procedimiento HVOF utiliza un sistema más sencillo de una tobera de combustión de alta presión y una válvula de aire. El gas combustible (por ejemplo propano, polipropileno o hidrógeno) y oxígeno son alimentados a alta presión, la combustión se produce por fuera de la tobera pero dentro de una válvula de aire suministrada con el aire comprimido. El aire comprimido pellizca y acelera la llama mientras se sitúan dentro de la llama caliente, pero las partículas contienen la suficiente energía para aplanarse sobre la superficie del sustrato de aleación de Zr para formar un revestimiento denso.

30 En otra forma de realización, el revestimiento puede ser aplicado utilizando un proceso de pulverización por plasma como es sabido en la técnica. Los procesos de pulverización por plasma típicamente aplican el revestimiento pulverizando material ablandado por calor o fundido sobre una superficie para conseguir un revestimiento. La composición de revestimiento, en forma de polvo, es inyectada dentro de un plasma a muy alta temperatura, donde es rápidamente calentada y acelerada a gran velocidad. Por ejemplo, la temperatura de la llama de la antorcha de plasma puede ser de aproximadamente 15,000 K. El material caliente impacta sobre la superficie del sustrato y rápidamente se enfría, formando un revestimiento. El proceso de pulverización por plasma llevado a cabo correctamente puede llamarse "proceso en frío" (con respecto al material del sustrato o que está siendo revestido) dado que la temperatura del sustrato se puede mantener baja durante el tratamiento impidiendo daños, cambios metalúrgicos y distorsión sobre el material del sustrato.

40 En determinadas formas de realización, una pistola de pulverización por plasma es utilizada y comprende un ánodo de cobre y un cátodo de tungsteno, siendo ambos enfriados por agua. Los gases del plasma (argón, nitrógeno, hidrógeno, helio) fluyen alrededor del cátodo y a través del ánodo que está conformado como una tobera de constricción. El plasma es iniciado por una descarga de alta tensión que provoca una ionización localizada y una vía conductora para un arco de cc para que se forme entre el cátodo y el ánodo. El calentamiento eléctrico en el arco puede provocar que el gas alcance una temperatura extrema, se disocie y se ionice para formar plasma. El plasma sale de la tobera del ánodo como un plasma libre o neutro (plasma que no conduce corriente eléctrica), que es bastante diferente de un proceso de revestimiento al Arco Transferido por Plasma donde el arco se extiende hasta la superficie que ha de ser revestida. Cuando el plasma es estabilizado y está listo para su pulverización, el arco eléctrico se extiende hacia abajo por la tobera, en lugar de eliminar por cortocircuito el borde más próximo de la tobera del ánodo. Este estiramiento del arco es debido a un efecto de pinzamiento térmico. El gas frío alrededor de la superficie de la tobera del ánodo enfriado por agua, al ser eléctricamente no conductor restringe el arco de plasma, elevando su temperatura y su velocidad. La composición de revestimiento es alimentada dentro del plasma de la forma más común por medio de un orificio de polvo externo montado cerca de la salida de la tobera del ánodo. El polvo, de esta forma, es rápidamente calentado y acelerado de forma que las distancias de pulverización pueden ser del orden de aproximadamente 25 mm hasta aproximadamente 150 mm.

60 En otra forma de realización, el revestimiento puede ser aplicado por medio de un proceso de revestimiento al arco metálico. En un proceso de revestimiento al arco metálico, dos cables con un potencial eléctrico son situados en contacto en un ángulo de aproximadamente 20 grados. Una corriente es extraída a través de los hilos y funden el material de revestimiento destinado a ser aplicado al punto de contacto de los hilos. Un gas atomizante propulsa las partículas molidas en el sustrato a baja velocidad.

Como alternativa, el revestimiento puede ser aplicado utilizando una técnica de revestimiento conocida en la técnica, por ejemplo, como deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor por haz de electrones, deposición catódica, deposición por láser pulsado, galvanoplastia, deposición electrofóretica, revestimiento químico, deposición de capa atómica o cualquier otro procedimiento apropiado.

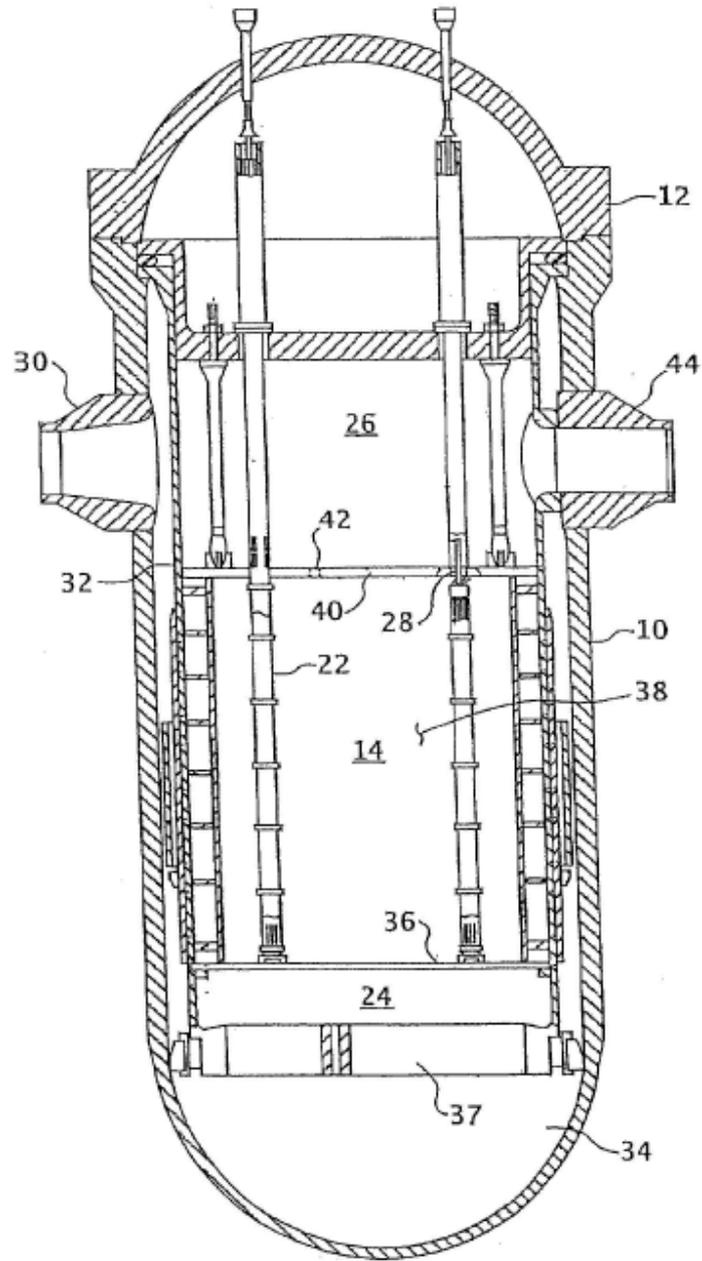
- 5 Aunque se han descrito con detalle, formas de realización específicas de la invención, deben apreciarse por parte de los expertos en la materia que pueden desarrollarse modificaciones y alternativas a aquellos detalles a la luz de las enseñanzas globales a la divulgación. Por consiguiente, las formas de realización concretas divulgadas pretenden ser únicamente ilustrativas y no limitativas del alcance de la invención el cual se ofrece en su total extensión en las reivindicaciones adjuntas.

10

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Un encamisado (122) de varilla de combustible de revestimiento multicapa de un reactor nuclear de agua, que comprende:
- 5 una pared (121) de tubo alargado de aleación de circonio que presenta una cavidad (127) formada en ella, una superficie (123) interior y una superficie (125) exterior estructurada para contener combustible nuclear dentro de la cavidad (127);
- una primera composición de revestimiento que comprende un metal elemental y que carece de cromo elemental, depositada sobre la superficie (215) exterior de la pared (121) de tubo alargado para formar una capa (133) metálica intermedia; y
- 10 una segunda composición de revestimiento que comprende cromo, depositada sobre la capa (133) metálica intermedia para formar una capa (151) de cromo.
- 2.- El encamisado (122) de varilla de combustible de la reivindicación 1, en el que el metal elemental es un metal noble.
- 3.- El encamisado (122) de varilla de combustible de la reivindicación 1, en el que el metal elemental se selecciona entre el grupo que consiste en paladio, níquel, cobre y combinaciones de estos.
- 15 4.- El encamisado (122) de varilla de combustible de la reivindicación 1, en el que el metal elemental tiene un punto de fusión superior a una temperatura predeterminada.
- 5.- El encamisado (122) de varilla de combustible de la reivindicación 4, en el que el punto de fusión puede ser superior a 1200° C.
- 20 6.- El encamisado (122) de varilla de combustible de la reivindicación 1, en el que el metal elemental presenta una sección de absorción de neutrones débil.
- 7.- Un procedimiento de preparación de un encamisado (122) de varilla de combustible de revestimiento multicapa en un reactor nuclear de agua, que comprende:
- 25 obtener la pared (121) de tubo alargado de aleación de circonio con una cavidad (127) formada dentro de ella, una superficie (123) interior y una superficie (125) exterior, estructurada para contener combustible nuclear dentro de la cavidad (127);
- depositar sobre la superficie (125) exterior de la pared (121) de tubo alargado una primera composición de revestimiento que comprende un metal elemental y carente de cromo elemental para formar una capa (133) metálica intermedia; y
- 30 depositar sobre la capa (133) metálica intermedia una segunda composición de revestimiento que comprende cromo elemental para formar una capa (151) de cromo.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la primera composición de revestimiento y la segunda composición de revestimiento son, cada una, depositadas utilizando electrodeposición.
- 35 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la segunda composición de revestimiento es depositada utilizando un baño acuoso de ácido crómico.
- 10.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la primera composición de revestimiento y la segunda composición de revestimiento son, cada una, depositadas empleando un proceso seleccionado entre el grupo que consiste en pulverización térmica, pulverización por plasma, revestimiento por arco metálico, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor por haz de electrones, deposición catódica, deposición por láser pulsado, galvanoplastia, deposición electroforética, revestimiento químico y deposición de capa atómica.
- 40 11.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la capa (133) metálica intermedia y la capa (151) de cromo son depositadas para formar un revestimiento protector con un grosor de 1 a 20 micrómetros.



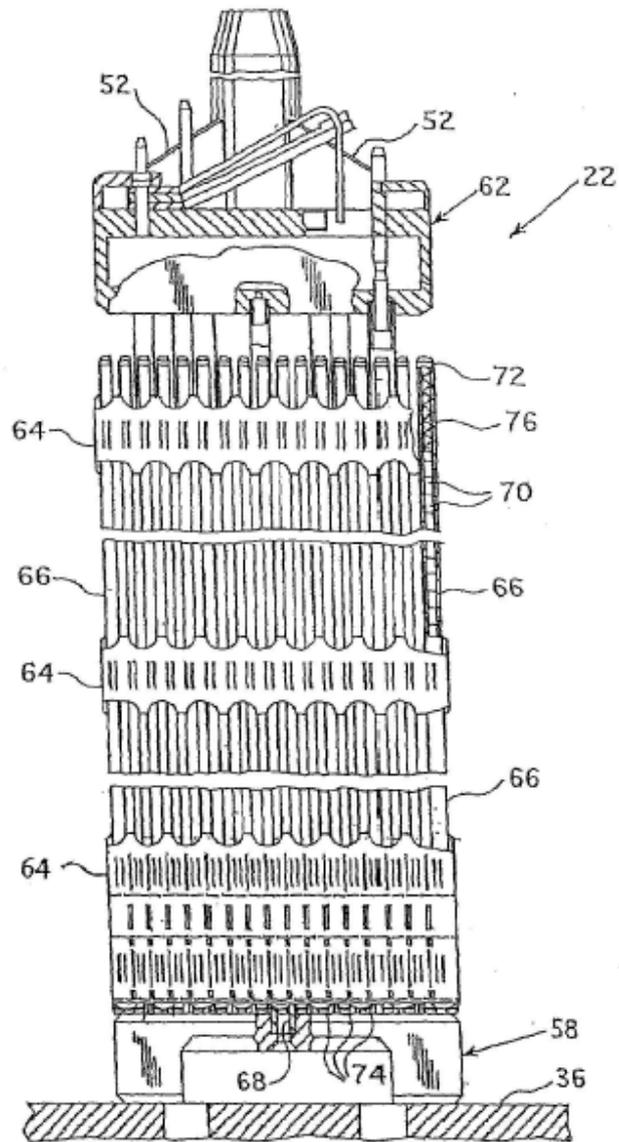


FIG. 2 Técnica Anterior

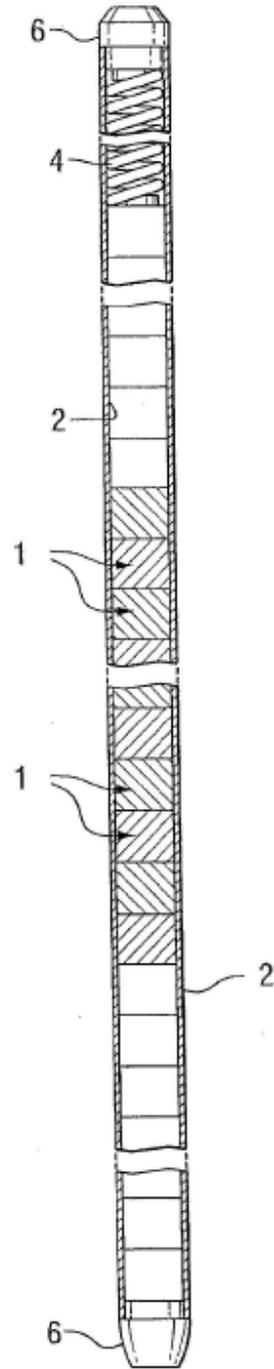


FIG. 3 Técnica Anterior

