

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 856**

51 Int. Cl.:

C22C 16/00 (2006.01)
C21D 7/06 (2006.01)
C21D 10/00 (2006.01)
G21C 3/20 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
G21C 7/10 (2006.01)
G21C 21/02 (2006.01)
G21C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2008 PCT/FR2008/052302**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009 WO09081013**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08865401 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2240616**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento superficial de una aleación de circonio o hafnio, y el componente así tratado**

30 Prioridad:

21.12.2007 FR 0760239

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

01.06.2020

73 Titular/es:

**FRAMATOME (100.0%)
 1 Place Jean Millier, Tour Areva
 92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

HERTZ, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 763 856 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

Procedimiento para el tratamiento superficial de una aleación de circonio o hafnio, y el componente así tratado

5 **[0001]** La invención se refiere al campo de las aleaciones de circonio, utilizadas en particular como componentes de conjuntos de combustible para reactores nucleares de agua ligera, en particular como vainas de combustible o tubos de guía de estructura, o elementos planos de estos mismos conjuntos, tales como tiras o placas de rejilla. También se refiere a aleaciones de hafnio, utilizadas en particular para formar barras de control en reactores de agua ligera, por ejemplo, como componentes absorbentes de neutrones de grupos de control para reactores de
10 agua a presión o cruces de control para reactores de agua hirviendo.

[0002] Se recuerda que el conjunto de combustible de un reactor nuclear de agua ligera del tipo de agua a presión (PWR) o agua hirviendo (BWR) consiste en particular en un conjunto de «varillas», es decir, vainas que contienen gránulos a base de óxido de uranio que constituye el combustible, y varias partes estructurales que aseguran el posicionamiento y el mantenimiento mecánico de las varillas y su manipulación (tubos guía, rejillas de retención, resortes, carcasa, canal de agua...). Las vainas y al menos algunos de los elementos estructurales son de una aleación de circonio, y este elemento tiene la ventaja de permitir el paso de los neutrones, y también de poder presentar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión necesarias en los entornos afectados cuando los elementos de aleación y sus contenidos se eligen adecuadamente.
15
20

[0003] Entre las aleaciones de circonio utilizadas convencionalmente, se pueden mencionar de manera no exhaustiva:

- las aleaciones llamadas «Zircaloy» que contienen, en particular, estaño, hierro, cromo, oxígeno y, para algunas de ellas, níquel;
 - las aleaciones de Zr-Nb como M5® de la compañía AREVA NP, que contienen aproximadamente 1 a 2,5 % en peso de niobio, o también otros elementos, en particular, oxígeno, hierro y estaño
- 25

[0004] Estas composiciones se proporcionan solo a título informativo, como un recordatorio de uno de los contextos preferidos de la invención, siendo este último aplicable a las aleaciones de circonio de todas las composiciones precisas, y también a las aleaciones de hafnio como se verá más adelante.
30

[0005] De manera similar, se recuerda que para ajustar la reactividad del núcleo del reactor nuclear durante la operación del reactor, los elementos absorbentes de neutrones se mueven hacia adentro (reactores PWR) o entre (reactores BWR) ciertos conjuntos del núcleo en posición vertical, ya sea en la dirección de inserción o en la dirección de extracción, para introducir una mayor o menor longitud de las partes absorbentes en los conjuntos del núcleo. Las barras de control para reactores de agua a presión consisten en un soporte generalmente designado por el término «araña» y en un conjunto de barras absorbentes capaces de deslizarse dentro de los tubos guía del conjunto. Se llaman grupos de control.
35
40

[0006] Una barra absorbente puede consistir en un tubo de hafnio que posiblemente contenga otro material absorbente, o incluso una barra de hafnio sólida.

[0007] Las barras de control de un reactor de agua hirviendo se presentan generalmente en forma de placas ensambladas en forma de cruz y capaces de deslizarse entre las carcasas de los conjuntos de combustible. Las placas pueden ser de un material absorbente (hafnio) o de acero e incluir insertos de materiales absorbentes (por ejemplo, B₄C o hafnio). Generalmente se llaman cruces de control.
45

[0008] El hafnio es el metal absorbente de neutrones utilizado originalmente para los grupos de control de reactores civiles y navales. Si luego se reservó para usos militares, hoy en día se usa cada vez más como absorbente de neutrones en reactores de agua ligera, y su disponibilidad ha aumentado considerablemente con el desarrollo de aleaciones de circonio. De hecho, el hafnio está presente a una tasa del 2 a 4 % en minerales de circonio, y debe separarse de él debido a su gran absorción de neutrones. Por lo tanto, es un subproducto de la fabricación de aleaciones de circonio, y su uso en grupos de control de reactores lo hace rentable.
50
55

[0009] El hafnio tiene la ventaja sobre otros materiales absorbentes de tener una excelente compatibilidad con el fluido primario, por lo tanto, puede usarse sin revestimiento. Se puede usar puro o débilmente aleado con elementos como estaño y/o oxígeno para aumentar sus características mecánicas, hierro, cromo y/o niobio para aumentar su resistencia a la corrosión y molibdeno para aumentar su resistencia al desgaste. Finalmente, debido a las dificultades para separar el hafnio y el circonio, puede contener hasta el 2,5 % de circonio residual, preferiblemente como máximo el 1 %.
60

[0010] Tanto para las aleaciones de circonio como para el hafnio y sus aleaciones, las propiedades químicas (como la resistencia a varios tipos de corrosión por agua en el circuito primario que puede ocurrir dependiendo de las condiciones de uso de la aleación: corrosión nodular, corrosión generalizada, corrosión bajo tensión, corrosión por
65

irradiación...) y mecánicas (resistencia a la tracción, resistencia a la fluencia, resistencia a la fluencia, fricción y resistencia al desgaste...) deseadas se obtienen en particular mediante el acoplamiento entre la elección de elementos de aleación y sus contenidos y la elección de tratamientos térmicos y termomecánicos que se someten al lingote de aleación durante la fabricación del elemento, como hilado, laminado y/o estirado, temple, recocido, pulido o varios
5 acabados superficiales.

[0011] La corrosión de una vaina de aleación de circonio da como resultado, por ejemplo, la formación de una capa de circonio ZrO_2 . Induce una pérdida de masa del metal, por lo tanto, una reducción en el diámetro exterior de la vaina metálica, y también un cambio significativo en sus características térmicas ya que la zirconia es diez veces
10 menos conductora que el metal base. Esta oxidación también da como resultado la formación de hidrógeno, parte del cual se difunde en la vaina y forma hidruros que la debilitan. Además, modifica las propiedades de fricción de la superficie de la vaina. Además, modifica las propiedades de resistencia al desgaste de la superficie de la vaina. Además, modifica los sitios de nucleación de los depósitos que cristalizan a partir del fluido de transferencia de calor (depósitos tradicionalmente llamados «CRUD», acrónimo del inglés *Chalk River Unidentified Deposit*) y puede causar
15 un aumento en la cantidad de estos depósitos. También degrada las condiciones de fricción del fluido en la superficie, lo que tiene un efecto perjudicial en las pérdidas de presión del conjunto. Finalmente, modifica la nucleación de las burbujas de vapor y, por lo tanto, el comportamiento termohidráulico durante los intercambios entre la barra y el fluido de transferencia de calor.

[0012] Durante las operaciones de fabricación y montaje de los conjuntos de combustible, se crean defectos superficiales, como rasguños o microdeformaciones locales, en las vainas generados en particular por las fricciones sufridas por las barras de combustible durante su inserción en el esqueleto del montaje de combustible. Estos defectos superficiales iniciales pueden exacerbar una degradación posterior de la resistencia a la corrosión, o incluso al
20 desgaste.

[0013] También se pueden producir degradaciones en contacto con la barra y sus elementos de soporte en las rejillas, así como debido a que los cuerpos migratorios se anclan en las rejillas y flagelan el revestimiento. De hecho, durante la operación del reactor nuclear, el agua de enfriamiento, que circula con una velocidad ascendente significativa en el núcleo, provoca movimientos oscilatorios de pequeña amplitud de las barras de combustible nuclear
30 dentro de las rejillas espaciadoras y de posibles cuerpos extraños atrapados en la estructura del conjunto. Este fenómeno, llamado *fretting*, provocará fricción entre las barras de combustible nuclear y las partes de contacto, lo que puede provocar el desgaste de la vaina de las barras de combustible nuclear. Este desgaste podría conducir a la perforación de las vainas de las barras de combustible y, por lo tanto, a la liberación de gas y materiales radiactivos en el agua del circuito primario, lo que podría provocar el apagado del reactor por descarga prematura de conjuntos
35 de combustible que comprenden barras defectuosas. Además, cuando se perfora la vaina, el hidrógeno generado por la radiólisis del agua en el circuito primario que entra en la barra provoca una hidratación masiva de la vaina, lo que puede provocar su rotura por fragilización.

[0014] Existe un fenómeno de *fretting* o desgaste similar a nivel de los insertos cuando la cruz de control BWR está compuesta generalmente por placas de estructura de acero, que incluyen insertos de material absorbente. El
40 desgaste de la capa superficial de óxido del inserto de hafnio permite su hidruración y puede conducir a la deformación de la cruz de control debido a la hinchazón del hafnio bajo el efecto de la hidruración. Esto puede conducir a un aumento en el volumen del material en un 15 %. Tal deformación es inaceptable porque puede inducir un aumento en el tiempo de inserción de la cruz de control, o incluso su atasco.

[0015] Además, los tubos guía del conjunto de combustible, que también son de aleación de circonio, están expuestos al desgaste por fricción o por *fretting* en las barras de los grupos de control y viceversa. Tal desgaste en los tubos guía reduce el grosor del metal, posiblemente hasta la perforación, lo que puede causar perturbaciones en la circulación del fluido de transferencia de calor y dañar debilitamientos mecánicos en el servicio o en el manejo entre
50 ciclos. El desgaste de la barra de racimo o de la cruz de control demuestra ser igual de dañino, ya que el debilitamiento mecánico puede conducir a una rotura del componente en cuestión.

[0016] La vaina de la barra de combustible es la primera barrera de confinamiento para productos de fisión, las otras barreras están formadas por el recipiente del reactor y su recinto de hormigón.
55

[0017] Por lo tanto, en funcionamiento normal (situaciones llamadas de clase 1) e incidentales (situaciones llamadas de clase 2), debe garantizarse la estanqueidad de la vaina con respecto a los productos de fisión.

[0018] Durante una potencia transitoria correspondiente a una situación de clase 2, la potencia alcanzada localmente en el combustible puede ser de dos a tres veces mayor que la potencia nominal. Este rápido aumento de
60 potencia da como resultado una expansión significativa de los gránulos. A medida que la expansión térmica de los gránulos prevalece sobre la de la vaina, esto resulta en un tirón de la vaina por los gránulos y un aumento de las tensiones en la superficie interna de la vaina, hasta un nivel que puede exceder el límite elástico del material que constituye la vaina, causando daños a esta. Además, este estrés mecánico se produce en presencia de un entorno
65 químico agresivo debido a los productos de fisión, como el yodo, liberados por el combustible durante el transitorio de

potencia. Esto se llama la interacción de los granúlos de la vaina (IPG), un fenómeno que puede conducir a la rotura de la vaina.

[0019] Sin embargo, tal rotura de la vaina no está permitida por razones de seguridad, ya que podría conducir a la liberación de productos de fisión en el circuito primario del reactor.

[0020] Podemos pensar en tratar de resolver estos diferentes problemas practicando tratamientos superficiales del componente en cuestión. Sin embargo, existe el riesgo de que durante estos tratamientos nos veamos obligados a llevar el componente a una temperatura relativamente alta, lo que degradaría la estructura metalúrgica interna y las propiedades mecánicas del componente obtenido después del proceso de fabricación.

[0021] El documento JP8001514 describe un procedimiento de tratamiento superficial de al menos parte de un componente de aleación de circonio, caracterizado porque comprende al menos una operación de nanoestructuración de una capa superficial de la aleación. Además, no siempre es deseable tratar toda la superficie de los componentes. Ciertas áreas deben, por ejemplo, ser preservadas para permitir una soldadura posterior. Sin embargo, no siempre es fácil, cuando se realiza el tratamiento de la superficie, proteger las áreas que se van a preservar. El enmascaramiento de las áreas que se preservarán debe ser resistente al agua, el material protector puede contaminar el material que se va a proteger y, antes de poner en servicio el componente tratado, debe asegurarse de que se haya eliminado todo el material protector. Por lo tanto, la aplicación de procedimientos convencionales de tratamiento de superficies presenta dificultades de implementación por estos motivos.

[0022] Este es el caso, por ejemplo, de los recubrimientos internos de las vainas de las barras de combustible. De hecho, se sabe que utiliza, en el núcleo de los reactores nucleares, conjuntos de combustible que incluyen barras que contienen una sustancia que absorbe fuertemente neutrones como el gadolinio o el erbio o el diboruro de circonio ZrB_2 . Este último se utiliza, en particular, en forma de un revestimiento interno de los tubos de revestimiento generalmente producidos por deposición superficial, mediante procedimientos que a menudo son complejos de implementar y que no permiten garantizar una calidad constante del revestimiento, en lo que respecta a su condición de superficie, su adhesión y la obtención de un espesor definido y constante del recubrimiento. Además, a menudo es muy difícil evitar la presencia de revestimiento en las partes finales del tubo en las que los tapones para cerrar la barra de combustible deben soldarse posteriormente.

[0023] El conjunto de combustible también comprende elementos planos, como las tiras o las placas de rejilla. Deben presentar propiedades mecánicas precisas, obtenidas mediante una elección adecuada de su composición y de los tratamientos a los que se someten durante su fabricación. Nuevamente, un tratamiento superficial puede tener una influencia positiva o negativa en estas propiedades mecánicas, y el desarrollo de tratamientos superficiales fáciles y económicos de implementar y proporcionar propiedades mejoradas para el componente sería de gran interés.

[0024] La sensibilidad al desgaste de los componentes de hafnio durante la fricción en los elementos de guía (tubos guía o carcasas) requiere tratamiento superficial. Este tratamiento superficial puede llevarse a cabo por difusión de oxígeno a 860 °C durante unas horas en una atmósfera de argón-oxígeno. En este caso, no se sabe cómo proteger las áreas que posteriormente deben ser mecanizadas o conformadas. Una vez más, existe la necesidad de un procedimiento de tratamiento superficial que, por un lado, se lleve a cabo a baja temperatura y, por lo tanto, no afecte negativamente a las propiedades mecánicas de la aleación y, por otro lado, permita enmascarar áreas que no deban verse afectadas por la difusión de oxígeno.

[0025] Cuando se busca una mejora en la resistencia a la corrosión y/u otras propiedades mecánicas o químicas del componente, se puede pensar en usar revestimientos protectores metálicos o cerámicos. Sin embargo, esta tecnología tiene límites relacionados con la no adherencia del revestimiento y con las grietas que pueden aparecer durante el ciclo térmico o las tensiones mecánicas.

[0026] También se sabe que la deposición de CRUD está vinculada a la precipitación por reacción química de los coloides presentes en el circuito primario en la superficie de las barras, en particular si esta superficie es rugosa. El documento EP-A-1486988 propone producir una alternancia de áreas pulidas y sin pulir en la superficie de las barras para limitar la unión y el crecimiento de los gérmenes de óxido.

[0027] También es posible implementar tratamientos de difusión por vía termoquímica de elementos como carbono, nitrógeno, boro, oxígeno, etc. Pero si mejoran bien la resistencia mecánica, ciertos elementos pueden ser incompatibles con una aplicación a aleaciones de circonio. La difusión de carbono y nitrógeno afecta negativamente a la resistencia a la corrosión del agua a altas temperaturas, y el boro es un absorbente de neutrones que se transforma bajo irradiación en helio gaseoso. Además, estos tratamientos deben llevarse a cabo a una temperatura demasiado alta para mantener las propiedades mecánicas del sustrato. Por lo tanto, una difusión de oxígeno a una profundidad de veinte μm solo podría llevarse a cabo en una aleación de circonio preparada según los procedimientos convencionales a una temperatura del orden de 800 °C durante unas pocas horas, lo que inevitablemente resultaría en un cambio radical en la estructura metalúrgica de todo el material. Esto requeriría un replanteamiento completo de las etapas anteriores del proceso de fabricación para lograr las propiedades finales deseadas, y de ninguna manera

es seguro que esto sea posible.

- 5 **[0028]** Para la realización de una difusión de oxígeno en la superficie de más de cuarenta μm en aleaciones de hafnio, la temperatura o la duración deben ser incluso más altas (930 °C - 3 h, u 860 °C - 6 h u 800 °C - 36 h), lo que es incompatible con el mantenimiento de altas propiedades mecánicas vinculadas a un estado endurecido (temperatura de recristalización del orden de 700-750 °C). El tratamiento de difusión de oxígeno en hafnio a 650 °C durante 6 horas solo conduce a una capa de óxido con un espesor del orden de 1,5 μm y una capa de difusión de oxígeno subyacente de pequeño espesor (3-5 μm), que es insuficiente para resistir el desgaste.
- 10 **[0029]** El objetivo de la invención es proponer un tipo de tratamiento superficial final de aleaciones de circonio o hafnio, en particular para la industria nuclear, que permita mejorar las propiedades de fricción y/o la resistencia a diferentes tipos de corrosión, sin alterar las propiedades mecánicas del componente que se habrían ajustado cuidadosamente mediante la elección y ejecución de las etapas anteriores del proceso de fabricación, o incluso mejorarlas.
- 15 **[0030]** Con este fin, el objetivo de la invención es un procedimiento de tratamiento superficial de al menos parte de un componente de aleación de circonio o hafnio, caracterizado porque comprende al menos una operación de nanoestructuración de una capa superficial de la aleación, para obtener, en un espesor de al menos 5 μm , un tamaño de grano menor o igual a 100 nm, y dicha nanoestructuración se lleva a cabo a una temperatura menor o igual a la del último tratamiento térmico previamente experimentado por dicho componente durante su fabricación.
- 20 **[0031]** La profundidad de la capa nanoestructurada es preferiblemente de al menos 5 μm , mejor aún de al menos 20 μm .
- 25 **[0032]** SMAT puede llevar a cabo al menos una de dichas nanoestructuraciones.
- [0033]** USSP puede llevar a cabo al menos una de dichas nanoestructuraciones.
- [0034]** El procedimiento puede realizarse en la superficie exterior de dicho componente.
- 30 **[0035]** El procedimiento puede realizarse en una superficie interior de dicho componente.
- [0036]** Es posible llevar a cabo, después o al mismo tiempo, un tratamiento que modifique la composición de la capa nanoestructurada, llevado a cabo a una temperatura inferior o igual a la del último tratamiento térmico experimentado previamente por dicho componente durante su fabricación.
- 35 **[0037]** Dicho tratamiento que modifica la composición de dicha capa nanoestructurada puede ser un tratamiento termoquímico de difusión de uno o más elementos.
- 40 **[0038]** Dicho elemento difuso puede ser oxígeno.
- [0039]** Es posible llevar a cabo la difusión de oxígeno en un horno bajo una atmósfera de Ar-O₂ o Ar-CO₂.
- [0040]** La difusión de oxígeno en la capa nanoestructurada puede llevarse a cabo de forma natural durante el uso del componente.
- 45 **[0041]** Dicho elemento o elementos difundidos pueden ser carbono y/o nitrógeno.
- [0042]** Dicho elemento o elementos difundidos pueden elegirse entre erbio, gadolinio, europio, samario, disprosio, hafnio, boro o sus mezclas.
- 50 **[0043]** Dicho elemento difuso puede ser el cromo.
- [0044]** La difusión de dichos elementos difundidos puede ser una codifusión o una difusión secuenciada de varios de ellos.
- 55 **[0045]** Dicho tratamiento que modifica la composición de dicha capa nanoestructurada puede ser un tratamiento de deposición química en fase de vapor de uno o más elementos.
- 60 **[0046]** Dicha aleación de circonio o hafnio puede ser una aleación que puede usarse en la fabricación de componentes para reactores nucleares.
- [0047]** Dicha aleación puede ser una aleación de circonio que comprende como elementos de adición al menos estaño, hierro, cromo y oxígeno.
- 65

- [0048]** Dicha aleación también puede contener níquel.
- [0049]** Dicha aleación puede comprender al menos niobio como elemento de adición, opcionalmente también otros elementos tales como oxígeno, hierro y/o estaño.
- 5 **[0050]** La invención también se refiere a una pieza de aleación de circonio, caracterizada porque ha sido tratada superficialmente por el procedimiento anterior.
- [0051]** Puede ser un elemento para ensamblar combustible nuclear.
- 10 **[0052]** Dicha aleación puede ser una aleación de hafnio que comprende como elementos de adición al menos oxígeno y hierro y como máximo 2,5 %, preferiblemente como máximo 1 %, de circonio residual.
- [0053]** La invención también tiene por objetivo una pieza de aleación de hafnio, caracterizada porque ha sido
15 tratada superficialmente por el procedimiento anterior.
- [0054]** Puede ser un componente absorbente de neutrones para un grupo de control o una cruz de control del reactor nuclear.
- 20 **[0055]** Como se entenderá, la invención se basa en primer lugar en la ejecución de un tratamiento mecánico de nanoestructuración de la superficie de la aleación de circonio o hafnio por una fuerte deformación de la superficie plástica.
- [0056]** La profundidad en la que se lleva a cabo esta transformación estructural depende de su objeto. Una
25 profundidad de al menos 5 μm para aplicaciones fisicoquímicas (corrosión, flacidez, caídas de presión, etc.) y al menos 12 μm para aplicaciones mecánicas (desgaste, fricción bajo carga) mejora la corrosión y/o el comportamiento termohidráulico (pérdidas de presión, ebullición, transferencias de calor, no nucleación de depósitos de óxido).
- [0057]** Una profundidad de unas pocas decenas de μm (15 a 50 μm , por ejemplo) es adecuada para limitar el
30 desgaste del material.
- [0058]** Una profundidad de unos pocos cientos de μm (50 a 250 μm , por ejemplo) es adecuada para integrar venenos de neutrones.
- 35 **[0059]** Esta nanoestructuración consiste en refinar la microestructura del material, generalmente microscópico (de 1 a 10 μm) después de las operaciones de procesamiento, hasta obtener un tamaño de grano inferior a 100 nm, preferiblemente del orden de 30 nm o menos, prácticamente correspondiente a la obtención de una estructura amorfa.
- [0060]** Esta nanoestructuración por sí sola puede ser suficiente para mejorar las propiedades de fricción del
40 componente tratado, así como su resistencia a la fatiga, debido al endurecimiento de la superficie que implica. Sin embargo, esta estructura no siempre es capaz de permanecer para todos los componentes en las condiciones de funcionamiento de un reactor nuclear, debido a la recristalización causada por el mantenimiento durante varios miles de horas a las altas temperaturas alcanzadas y a la irradiación.
- 45 **[0061]** Esta nanoestructuración constituye un terreno favorable para la ejecución de tratamientos superficiales a temperatura relativamente baja, ya que aumenta el flujo de difusión intergranular en varias potencias de 10.
- [0062]** En particular, se puede llevar a cabo a temperatura moderada (es decir, en particular por debajo de la temperatura de los últimos tratamientos térmicos del rango de preparación de los componentes de circonio, es decir,
50 para algunos de ellos, 480 a 560 °C dependiendo de su estado metalúrgico relajado o recristalizado) una capa de difusión de oxígeno sobre un espesor correspondiente a la profundidad de la zona nanoestructurada (por ejemplo del orden de 20 μm y más), sin formación significativa de zirconia (excepto en ciertos casos específicos donde se busca la formación de una capa superficial de zirconia, pero con la condición de que pueda anclarse en una capa de difusión enriquecida en oxígeno, que la nanoestructuración de la superficie permite obtener).
- 55 **[0063]** Del mismo modo, en el hafnio, es posible llevar a cabo una difusión de oxígeno a 600 °C a una profundidad de aproximadamente cuarenta μm .
- [0064]** La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que aparece a continuación, dada
60 en referencia a las figuras anexas que la acompañan.
- la figura 1 que muestra una sección metalográfica de la superficie de un tubo Zircaloy 4 que se ha sometido a una nanoestructuración según la invención;
 - la figura 2 que muestra una sección metalográfica de una muestra comparable a la de la figura 1, después de una permanencia de 15 horas en el aire a 450 °C;
- 65

- la figura 3, que muestra el contenido de oxígeno en las capas superficiales de muestras de Zircaloy 4 que se han sometido o no a un tratamiento de nanoestructuración según la invención;
- la figura 4 que muestra el contenido de oxígeno de estas mismas capas superficiales después de una permanencia de 15 horas en el aire a 450 °C.

5

[0065] Varios procedimientos de tratamiento de la superficie de un material sin añadir material conducen a dicha nanoestructuración, y pueden usarse en el contexto de la invención. Describiremos algunos de ellos, sin que su lista sea considerada como limitante.

10 **[0066]** Este es el caso del granallado mediante bolas, más duras que el sustrato, de acero o zirconia (este material es el más adecuado para limitar los riesgos de posible contaminación del circonio), o incluso menos duro (como hielo y hielo seco). El granallado puede usarse, de manera conocida, para lograr tensiones de compresión en la superficie de las piezas con el fin de mejorar su comportamiento en términos de desgaste, fatiga o incluso corrosión.

15 **[0067]** Sin embargo, es importante determinar el modo preciso de granallado para obtener resultados óptimos en términos de calidad del producto final y coste de la operación, a fin de resolver los problemas precisos que la invención propone tratar, en particular cuando la difusión de uno o más elementos en la capa nanoestructurada se lleva a cabo posteriormente.

20 **[0068]** Se pueden prever otras técnicas de tratamiento mecánico para llevar a cabo la nanoestructuración de las capas superficiales en materiales metálicos mediante la aplicación de altas tensiones superficiales, como el granallado de descarga, el tratamiento de granallado con láser, la microcavitación (chorro de agua), el laminado superficial y el mecanizado ultrarrápido.

25 **[0069]** El procedimiento SMAT (*Surface Mechanical Attrition Treatment*), descrito por ejemplo en «Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 38-45» o en el documento WO-A-02/10462, permite la nanoestructuración de la superficie de un material metálico mediante la introducción de defectos y/o interfaces en los granos de material que conducirán a la multiplicación de los subgranos. El bombardeo de la superficie por bolas esféricas lisas se obtiene por la vibración de estas bolas en una cámara, una de cuyas paredes vibra y la otra pared está formada por la superficie que se va a tratar. Las bolas pueden tener un tamaño de 1 a 10 mm y ser de varios materiales. La frecuencia de vibración de la cámara es de 50 a 20 000 Hz, por lo que las bolas excitadas rebotan en las paredes, chocan y bombardean la superficie que se va a tratar en un amplio espectro de direcciones y velocidades en poco tiempo. La velocidad de las bolas es de 1 a 20 m/s dependiendo de la frecuencia de vibración, el tamaño de las bolas y la distancia entre la pared que se va a tratar y la pared vibratoria. Cada impacto induce una deformación plástica. En consecuencia, la multiplicación de los impactos multidireccionales conduce a una deformación plástica severa y a la reducción gradual del tamaño del grano, hasta que se obtiene un tamaño nanométrico sobre toda la superficie granallada.

30 **[0070]** Como regla general, el tamaño del grano aumenta gradualmente desde la superficie hasta una profundidad de alrededor de cincuenta μm , desde unos pocos nm en la superficie hasta alrededor de cien nm de profundidad. Más allá (hasta una profundidad de aproximadamente 100 μm), hay una capa con una estructura refinada que consiste en cristalitas de tamaño submicrométrico. En capas más profundas, los granos se distorsionan con la presencia de todo tipo de patrones de dislocación, como pilas densas, entrelazado y células de dislocación.

40 **[0071]** La comparación del SMAT y el granallado clásico, llamado *shot peening* (SP), en el que no se usa ultrasonido, revela varias diferencias. El tamaño de las bolas puede ser mayor en el SMAT (1-10 mm) que en el SP (0,2-1 mm). La superficie de las bolas debe ser lo más lisa posible, de lo contrario los fenómenos de abrasión de la superficie se exacerbarán. La velocidad de las bolas en el SMAT es mucho más baja (1-20 m/s) que la del granallado convencional (típicamente alrededor de 100 m/s). El SP es un procedimiento bastante direccional (el flujo de bolas es normal en la superficie). Sin embargo, en el SMAT, los impactos son multidireccionales, lo cual es necesario para inducir el refinamiento de la estructura de los granos.

50 **[0072]** En una de las implementaciones del procedimiento SMAT descrito, por ejemplo, en el documento FR2812285, las bolas se dirigen a la superficie de la pieza por medio de una boquilla de pulverización móvil en traslación y/o rotación (a menos que sea la propia pieza la que se mueva delante de la boquilla la que permanezca fija). Las bolas son perfectamente esféricas, y se juega con sus rebotes contra las paredes del recinto, cónico o hemisférico, para que golpeen la superficie de la pieza muchas veces, según diferentes y variadas direcciones de incidencia. Las bolas se recuperan por gravedad y se devuelven a la boquilla. Al proporcionar una frecuencia de ultrasonido alta (50 kHz, por ejemplo) y una duración suficiente del tratamiento (de unos minutos a 1 hora, por ejemplo), la nanoestructuración de la superficie tratada puede relacionarse con una capa que puede alcanzar varias decenas de μm . En otra realización del procedimiento descrito en el documento WO200210463, la superficie que se va a tratar constituye la pared de una caja que contiene las bolas, la caja en su conjunto se agita de manera que el movimiento de las bolas golpea la superficie que se va a tratar.

60 **[0073]** El procedimiento de granallado por ultrasonido o USSP (*Ultrasonic Shot Peening*), descrito en el documento FR-A-2689431, es una aplicación en condiciones ligeramente diferentes del principio básico del SMAT.

Consiste en introducir la pieza que se va a tratar en un recinto cerrado y poner en movimiento bolas duras, metálicas o cerámicas, de 0,1 a 3 mm de diámetro aproximadamente, por medio de un generador de ultrasonidos (aproximadamente 20 kHz). Este se mueve para llevar a cabo un tratamiento regular de toda la superficie de la pieza. Este procedimiento es adecuado cuando se desea obtener nanoestructuración solo en una profundidad limitada a 5 unas pocas decenas de μm .

[0074] En general, los procedimientos de granallado por ultrasonido presentan muchas ventajas sobre los procedimientos más convencionales, dentro del alcance de la invención.

10 **[0075]** Se puede elegir la geometría de la cámara y los parámetros de granallado según la forma de la pieza que se va a tratar, para obtener un tratamiento homogéneo en todas las superficies.

[0076] El desmontaje de la pieza no es necesario para llevar a cabo el tratamiento.

15 **[0077]** Los parámetros de granallado pueden controlarse con precisión, asegurando una buena reproducibilidad de los resultados.

[0078] Los tratamientos pueden ser relativamente breves.

20 **[0079]** En contacto con las paredes vibratorias, las bolas se proyectan, chocan y se mueven aleatoriamente en el recinto durante el tratamiento, como las moléculas de un gas. De este modo, se obtiene un tratamiento uniforme en todo el volumen del recinto.

25 **[0080]** La tasa de recuperación puede alcanzar rápidamente los valores deseados, por ejemplo, de 200 a 400 % (en otras palabras, en este ejemplo, cada punto de la superficie que se va a tratar sufre de 2 a 4 impactos de bola durante el tratamiento).

30 **[0081]** El coste es bajo en comparación con un granallado que emplearía un chorro de aire comprimido, porque se pueden recuperar fácilmente las bolas de granallado que son de alto coste.

35 **[0082]** Al recuperar y reutilizar las bolas durante todo el tratamiento, se puede usar un número relativamente pequeño pero de alta calidad y constante en términos de alta dureza y forma esférica, manteniendo así el coste del tratamiento dentro de límites muy aceptables. Esta alta calidad de las bolas permite un menor deterioro del estado de la superficie de la pieza que con las bolas de calidad estándar. Se mejora así la resistencia a la fatiga de la pieza, se reducen los riesgos de rotura de las bolas durante el tratamiento y la degradación de la superficie de la pieza que causaría, y se garantiza una buena reproducibilidad del tratamiento.

40 **[0083]** Finalmente, si se desea tratar la superficie interna de un tubo, como una vaina de combustible o un tubo guía, puede usar el tubo como cámara de tratamiento, si usa bolas de diámetro suficientemente débil

[0084] Las áreas que no deben tratarse se pueden enmascarar con cubiertas.

45 **[0085]** Es posible prever la realización de varias operaciones de nanoestructuración sucesivas, posiblemente por diferentes métodos, por ejemplo, para obtener un gradiente de propiedades según el grosor del producto que se podría aprovechar para tratamientos posteriores. Por lo tanto, una primera nanoestructuración media pero profunda puede ser seguida por una segunda nanoestructuración más delgada y más superficial. La primera nanoestructuración, por ejemplo, tendría como objetivo afectar a las propiedades mecánicas del material en profundidad, mientras que la segunda nanoestructuración, por ejemplo, tendría como objetivo disminuir la adhesión del CRUD.

50 **[0086]** Después de esta nanoestructuración de la capa superior de la pieza, es posible, según una variante de la invención, llevar a cabo un tratamiento de difusión de oxígeno dentro de la capa nanoestructurada, evitando al mismo tiempo la formación de zirconia (en el caso de que la parte tratada esté hecha de aleación de Zr). La difusión de otros elementos como nitrógeno, carbono, erbio, gadolinio, europio, samario, disprosio, hafnio, boro (lista no exhaustiva) también es posible para obtener diversos efectos. La difusión de oxígeno, sin formación significativa de 55 zirconia, está particularmente indicada para aumentar la resistencia de la superficie tratada a la corrosión.

[0087] Posiblemente, el tratamiento de difusión se puede llevar a cabo simultáneamente con la nanoestructuración, si la temperatura del tratamiento es compatible con una ejecución satisfactoria de las dos operaciones.

60 Para lograr esta difusión, es necesario elegir la temperatura y la duración del tratamiento, así como el medio que proporciona el elemento que se va a difundir, por ejemplo el oxígeno.

65 **[0088]** La concentración superficial del elemento difusor, la temperatura y la duración controlan la difusión del elemento químico. Deben elegirse para permitir esta difusión con los resultados deseados, pero también para no

degradar las propiedades mecánicas obtenidas durante los tratamientos anteriores. Por lo tanto, la temperatura no debería exceder normalmente la del último tratamiento térmico anterior al tratamiento según la invención que hizo posible obtener dichas propiedades mecánicas finales. Además, la temperatura y el tiempo de tratamiento no deben degradar la nanoestructura de la superficie obtenida durante la primera etapa, en particular por el crecimiento de los
5 granos y la relajación de las tensiones. Una temperatura de 400 a 560 °C es adecuada para el tratamiento de la superficie externa de una vaina de una aleación de circonio, por ejemplo del tipo Zircaloy 4 o M5®.

[0089] En cuanto al medio de suministro de oxígeno, si es este elemento el que se desea difundir, puede ser preferible evitar el aire, ya que introduciría un poco de nitrógeno en la capa de difusión, lo que no siempre es deseable,
10 por razones de resistencia a la corrosión, si la aleación ya tiene inicialmente un contenido de nitrógeno cercano al máximo aceptable. El agua puede conducir a la hidruración de la superficie, lo que daña las propiedades mecánicas. Por lo tanto, los medios Ar-O₂ y Ar-CO₂ se encuentran entre los más adecuados para este propósito.

[0090] En general, la presión parcial de oxígeno no debería ser tan grande como para favorecer la formación
15 de óxido sobre la difusión de oxígeno atómico, al menos fuera de la superficie extrema de la capa nanoestructurada. Se recomiendan para este fin un medio Ar-O₂ con 3-20 % de oxígeno, o el aire (con las reservas mencionadas anteriormente), o un medio con un mayor contenido de oxígeno pero bajo presión reducido en unos pocos mbar (0,5 a 5).

[0091] La operación se puede realizar en un horno abierto, con flujo de oxígeno constante. La superficie de la
20 pieza se carga con oxígeno hasta alcanzar la concentración de equilibrio superficial, luego se establece un equilibrio entre el flujo que entra en la superficie y el flujo que se difunde hacia el interior de la pieza. El grosor de la capa de óxido y el de la capa de difusión aumentan según las leyes de difusión.

[0092] La operación también puede llevarse a cabo en un horno cerrado, por lo que inicialmente contiene una
25 cantidad dada de oxígeno que no se renueva posteriormente. La cantidad de oxígeno disponible limita el engrosamiento de la capa de óxido, mientras que la capa de difusión continúa creciendo siempre que el contenido de oxígeno de la interfaz de óxido de metal permanezca alto, es decir, mientras que hay una capa de óxido

[0093] En ambos casos, el objetivo es inducir sobre la profundidad deseada (desde unos pocos μm hasta
30 algunas decenas de μm) una sobresaturación de oxígeno de la superficie del metal, mientras se minimiza el crecimiento de la capa de óxido de la superficie.

[0094] Además, en lugar de un tratamiento por difusión de oxígeno u otro elemento, es posible prever la
35 realización de un tratamiento superficial de la superficie nanoestructurada por deposición química de vapor (CVD o OMCVD). Esta operación puede referirse, por ejemplo, a la deposición local de un veneno consumible (erbio o gadolinio, por ejemplo) en la pared interna de las vainas de las barras de combustible, pero una difusión de estos elementos en la superficie nanoestructurada, realizada de una manera comparable a esa que se ha descrito para la difusión de oxígeno, también es posible. En tal procedimiento, la nanoestructuración preliminar es susceptible de:

- 40
- favorecer la reactividad inicial de la superficie, lo que permite reducir la temperatura de deposición y limitar la reacción en fase homogénea
 - favorecer una difusión superficial, especialmente a baja temperatura, lo que aumentará la adhesión de la deposición;
 - 45 - limitar la reorientación de los granos durante el crecimiento de la capa mientras se preserva el efecto del «trastorno inicial» (menos crecimiento basáltico o columnar).

[0095] Aquí nuevamente, para no degradar las propiedades y estructuras obtenidas por los tratamientos
50 anteriores, este tratamiento superficial no debe llevarse a cabo a una temperatura superior a la del último tratamiento térmico que precede a la nanoestructuración.

[0096] Una posibilidad también consiste en llevar a cabo una primera nanoestructuración sobre una
profundidad relativamente grande, luego un tratamiento que aproveche esta nanoestructuración, como una difusión de oxígeno que interese al menos a la mayoría de esta capa nanoestructurada. A continuación, se puede llevar a cabo
55 al menos una nanoestructuración más fina a una profundidad menor que la primera. Esta nanoestructuración adicional puede ir acompañada o seguida de un tratamiento que la aproveche, que puede ser, por ejemplo, una difusión adicional de oxígeno u otro elemento, una deposición química de vapor...

[0097] El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en la totalidad de la pieza de que se trate, o
60 solo en una parte de ella cuando sea particularmente útil, mientras que en el resto de la pieza sería superfluo, o incluso no recomendable.

[0098] También es concebible que la difusión de oxígeno en la capa nanoestructurada tenga lugar de forma
65 natural durante el uso del componente, si este último está expuesto a un medio capaz de liberar este oxígeno (por ejemplo, por oxidación durante exposición al agua a alta temperatura).

[0099] Las aplicaciones de la invención que pueden mencionarse, sin limitación, son las siguientes:

- protección del exterior de una vaina de barra de combustible contra la oxidación e hidruración, aumento de su resistencia al desgaste, reducción de la adhesión de lodos formados a partir de productos de corrosión («CRUD»), reducción de pérdidas de presión, aumento de propiedades mecánicas; para este fin, la nanoestructuración puede llevarse a cabo mediante SMAT, seguida o acompañada por una difusión de oxígeno; la difusión de carbono o cromo también es posible para proteger la vaina contra la corrosión;
- protección del interior de esta misma vaina contra la interacción gránulos-vainas (IPG) y contra la hidruración secundaria, y la mejora de sus propiedades mecánicas; para este fin, la nanoestructuración puede llevarse a cabo mediante SMAT, seguida o acompañada por una difusión de oxígeno;
- deposición local de un veneno consumible (como erbio o gadolinio) en la pared interna de las vainas, mediante nanoestructuración por SMAT y luego difusión del veneno en la capa nanoestructurada, o deposición del veneno por CVD;
- protección del interior de los tubos guía contra su desgaste por los extremos de los grupos de control, y aumento de las propiedades mecánicas de los tubos guía, mediante nanoestructuración de su superficie seguida de una posterior difusión de oxígeno;
- tratamiento mecánico de nanoestructuración, posiblemente seguido de un tratamiento de difusión realizado en la superficie de los resortes de rejilla de aleación de circonio, para promover su deslizamiento contra las barras de combustible y su comportamiento electroquímico para limitar los riesgos de desgaste y corrosión localizada; la nanoestructuración por USSP puede ser suficiente para este propósito; el elemento difuso puede ser oxígeno;
- tratamiento de piezas de hafnio para la absorción de neutrones, mediante nanoestructuración SMAT de su superficie, luego difusión de oxígeno, para mejorar su resistencia al desgaste;
- tratamiento de piezas en aleación de circonio y/o hafnio (no sometidas a tensiones de corrosión por agua o vapor a alta temperatura) mediante nanoestructuración SMAT de su superficie, luego difusión de nitrógeno (por nitruración gaseosa) o iónico a 300-600 °C), con el objetivo de mejorar su resistencia al desgaste.

[0100] La invención también se puede utilizar en campos distintos de la industria nuclear, para aplicaciones en las que la nanoestructuración de la superficie de una aleación de circonio o hafnio, opcionalmente seguida de un tratamiento fisicoquímico (difusión, deposición por CVD...) parecería útil.

[0101] A continuación se describirán en detalle ejemplos de tratamientos realizados según la invención.

a) tratamiento antidesgaste de la superficie externa de las barras de combustible

[0102] Los tubos de revestimiento de combustible nuclear de aleación de circonio, con una longitud alrededor de 4 m y espesor alrededor de 0,5-0,6 mm, se tratan externamente, después del último paso de laminado, durante un tratamiento mecánico de superficie por granallado con bolas de circonio de 0,5 a 2,5 mm de diámetro. El uso de bolas de circonio permite evitar cualquier contaminación de la aleación que posteriormente podría debilitar la resistencia a la corrosión por el agua del circuito primario.

[0103] La agitación de las bolas está asegurada por la suela de una cámara que vibra a alta frecuencia (5000 a 20000 Hz), y cada tubo pasa a través de esta cámara. La amplitud de la vibración se elige en un rango de 20 a 100 µm (dependiendo del diámetro de las bolas elegidas). La duración del tratamiento mecánico es de aproximadamente 5-15 minutos. Para mejorar la homogeneidad del tratamiento, los tubos se rotan (1-2 revoluciones/minuto).

[0104] El tratamiento puede llevarse a cabo en una sola pasada (si la cámara es lo suficientemente larga), o en varias secuencias con avance de tubo paso a paso con solapamiento, o en una alimentación continua. Los extremos de los tubos no son tratados. Para este fin, estos extremos simplemente no pasan a través de la cámara cuando las bolas están en movimiento.

[0105] Después de esta activación mecánica de la superficie, los tubos se someten a un tratamiento termoquímico en una atmósfera de Ar-O₂ (3-15 % de O₂ a 0,5 a 5 mbar) a una temperatura inferior a la temperatura del último tratamiento térmico, por ejemplo durante 15 horas a 400 °C para tubos Zircaloy 4. Sigue una penetración de oxígeno en forma de una solución sólida a una profundidad de aproximadamente 20 µm sin la formación de una capa de zirconia de más de 1 µm sobre toda la superficie activada mecánicamente, los extremos no activados no presentan difusión de oxígeno y una pequeña oxidación superficial (menos de 500 nm).

[0106] Este tratamiento termoquímico puede llevarse a cabo después de que el último tratamiento térmico se haya realizado al vacío o con gas no oxidante. También puede, para ahorrar energía y costes de manipulación, llevarse a cabo al mismo tiempo que el tratamiento térmico mediante la introducción de la mezcla oxidante en el horno a la temperatura deseada.

[0107] Los revestimientos así tratados pueden someterse a todas las operaciones de acabado aún por realizar y luego soldarse a las tapas de las barras de combustible sin que la soldadura se vea afectada por la presencia de

oxígeno. El endurecimiento de la superficie externa permite evitar la aparición de defectos de fabricación como resultado de los impactos, para evitar la alteración de la superficie de las barras cuando se insertan en el conjunto de combustible, lo que puede dañar su resistencia a la corrosión durante el mantenimiento prolongado en el reactor, reforzar la resistencia de la barra al desgaste en los puntos de contacto con las rejillas del conjunto y por los cuerpos migratorios que a veces están presentes en el circuito primario.

[0108] Las figuras 1 a 4 son representativas de los efectos de dicho tratamiento. Se refieren a muestras de tubos en Zircaloy 4.

10 **[0109]** La figura 1 muestra el estado de nanoestructuración de la capa superficial de estos tubos en estado relajado, después de un granallado de USSP realizado durante 15 minutos con bolas de circonio con un diámetro de 0,8 mm. La amplitud de las vibraciones fue de 50 µm y su frecuencia de 20 kHz. Estas condiciones de tratamiento son de energía relativamente baja y han llevado a una nanoestructuración en un grosor de solo unos pocos µm. Hubiera sido posible hacerlo sobre un grosor mayor.

15 **[0110]** La figura 2 muestra (en modo de composición de fase) las capas superficiales de este mismo tubo después de haber permanecido durante 15 horas al aire a 450 °C. Esta permanencia resultó en la formación de una capa 1 de zirconia del orden de 1 mm de espesor en la superficie extrema, pero no causó una oxidación más profunda del metal en forma de zirconia. Por otro lado, causó la difusión de oxígeno atómico en la capa nanoestructurada, como se muestra en la figura 4.

25 **[0111]** La figura 3 muestra el contenido de oxígeno en la superficie extrema de las muestras comparables a las de la figura 1 (por lo tanto, antes del tratamiento en el aire), en los casos en que no ha habido nanoestructuración de las capas superficiales (referencia) y nanoestructuración de energías crecientes (invención 1 a invención 4). Se mide por espectrometría de dispersión de electrones (EDS). Vemos que en todas las muestras, este contenido es del orden de menos del 3 % sobre un espesor de aproximadamente 8 µm. Las constituciones del granallado de las muestras se exponen en la tabla 1.

Tabla 1: condiciones de granallado de las muestras

	Diámetro de las bolas	Amplitud de vibración	Duración del tratamiento
Referencia	Sin granallado		
Invención 1	0,85 mm	25 µm	15 min
Invención 2	1,6-2,5 mm	25 µm	10 min
Invención 3	0,85 mm	40 µm	10 min
Invención 4	0,85 mm	52 µm	10 min

30 **[0112]** La figura 4 muestra el mismo contenido de oxígeno en estas muestras después de haber sido tratadas al aire a 450 °C durante 15 horas. En la superficie extrema, observamos en todos los casos, en diversos grados, la formación de una capa superficial de zirconia que conduce a un aumento muy significativo en el contenido de oxígeno en un espesor del orden de 1,5 µm. Sin embargo, las muestras nanoestructuradas superficialmente se comportan de manera diferente a la muestra de referencia no nanoestructurada, especialmente porque la nanoestructuración se realizó con mayor energía. En su caso, hay un contenido de oxígeno sustancialmente mayor en la superficie extrema, así como una disminución mucho más gradual en el contenido de oxígeno dependiendo de la profundidad de la capa superficial. Este contenido de oxígeno vuelve a su nivel normal para una profundidad de aproximadamente 2 µm. Al comparar las figuras 2 y 4 que corresponden al ejemplo «invención 4» anterior, se puede ver que más allá de 1 µm en el ejemplo considerado, el aumento en el contenido de oxígeno no corresponde a la formación de zirconia, sino más bien a una difusión de oxígeno atómico, como se busca en el contexto de la invención.

b) tratamiento antidesgaste de la superficie interna de los tubos guía

45 **[0113]** Los tubos guía de combustible nuclear de aleación de circonio, de aproximadamente 4 m de longitud y aproximadamente 0,4 mm de espesor, se tratan internamente en su parte superior, después del último paso de laminación, durante un tratamiento mecánico de superficie mediante granallado utilizando bolas de zirconia de 0,5 a 1,5 mm de diámetro. Las bolas introducidas en cada tubo, en una porción limitada por tapas extraíbles, se agitan por agitación ultrasónica del propio tubo guía o por la introducción de un elemento vibratorio ultrasónico dentro de cada tubo. Las condiciones de tratamiento son similares a las del ejemplo anterior. Las zonas que deben soldarse a las rejillas para formar el esqueleto del conjunto pueden soldarse sin temor a un efecto de la presencia de oxígeno ya que estas zonas, al no haber sido activadas mecánicamente debido al enmascaramiento, no se oxidarán.

[0114] Sigue una difusión similar a la del ejemplo anterior dentro del tubo guía, lo que permite aumentar su

resistencia al desgaste por las barras de los grupos de control insertados permanentemente en los tubos guía y sometidos a flujos transversales que les hacen vibrar. Se elimina el riesgo de perforación de los tubos guía que perturbaría los flujos hidráulicos, o el adelgazamiento de la pared que afectaría a la resistencia mecánica durante la manipulación de los conjuntos.

5

c) incorporación de venenos consumibles en una aleación de Zr

[0115] El interior del revestimiento de combustible se activa mecánicamente como en el ejemplo anterior. Se pueden utilizar bolas rodantes de acero o aleación de níquel, ya que no hay que temer fenómenos de corrosión en el interior de las barras, que pueden ser ligeramente más grandes que en los ejemplos anteriores, es decir, de 1 a 4 mm. Como resultado, la eficiencia energética del tratamiento de activación es mayor y la profundidad afectada puede llegar a ser de hasta 100 en 300 μm .

[0116] El tratamiento termoquímico se lleva a cabo a una temperatura inferior a la temperatura del último tratamiento térmico de las aleaciones (esto es aproximadamente 480 °C para obtener un estado relajado, aproximadamente 560 °C para obtener un estado recristalizado, y estas temperaturas pueden, por supuesto, variar significativamente dependiendo de la composición precisa de la aleación y el procedimiento para obtener el componente). Se lleva a cabo mediante la introducción de un gas reactivo dentro de los tubos (por ejemplo, gas portador Ar-H₂ y compuesto organometálico de erbio, tal como p-dicetonas quelatos, ciclopentadienos o halogenuros complejados con halogenuros de aluminio).

[0117] Durante el tratamiento térmico, el organometálico se descompone o reduce y el erbio liberado se difunde en toda la profundidad activada. Se obtiene así un enriquecimiento de erbio sobre una profundidad de hasta 300 μm y un contenido del orden del 20 %.

25

[0118] Este enriquecimiento en veneno consumible (que puede ser no solo erbio sino también otro elemento de la clase de tierras raras como gadolinio, disprosio, europio, samario o hafnio, o boro, así como mezclas de estos elementos), equivale a un contenido de hasta el 3 % en todo el espesor de la vaina, es suficiente para permitir la optimización deseada del flujo de neutrones a lo largo de la vida útil del combustible sin inducir un aumento de la presión en la barra (absorbente tipo n- γ y no de tipo n-a), sin afectar a la resistencia mecánica de la vaina ni a su resistencia a la corrosión.

[0119] En una variante de este ejemplo, después de la activación de la superficie, se realiza una difusión del elemento absorbente pero una deposición de óxido de este elemento. Por lo tanto, al gas reductor Ar-H₂ y al reactivo que contiene el precursor, por ejemplo en forma de quelatos de p-dicetona, ciclopentadienuros o haluros complejados por haluros de aluminio, se agrega un elemento oxidante tal como el dióxido de carbono CO₂. De este modo, se obtiene una deposición de óxido de erbio que aumenta a 2-4 $\mu\text{m}/\text{h}$ con una excelente adhesión debido a la difusión en la zona de interfaz. La cantidad equivalente al 3 % de la vaina gruesa de aproximadamente 600 μm es 18 μm en erbio metálico o 20,6 μm en Er₂O₃, y esta deposición se obtiene efectivamente en aproximadamente diez horas.

40

[0120] Los tratamientos de activación y difusión también pueden realizarse en las placas de tubos antes del último paso de laminación, lo que permite un rango de temperatura de difusión más amplio (hasta 800 °C) y, por lo tanto, una mayor cantidad de absorbente en poco tiempo.

45 d) tratamiento anti-CRUD de la superficie externa de las vainas de combustible

[0121] Como en el primer ejemplo, la superficie externa del revestimiento de combustible se activa, pero a poca profundidad (aproximadamente 5 μm) al reducir el tiempo de tratamiento y la energía de las bolas (diámetro inferior a 1 mm y menor amplitud de vibración a 50 μm). El tratamiento termoquímico se lleva a cabo a la temperatura del último tratamiento térmico. Esto proporciona una capa de zirconia muy coherente de 1-2 μm de grosor, firmemente anclada en una capa donde el oxígeno se ha difundido en aproximadamente 5 μm . Esta capa de zirconia lisa, químicamente inerte hace posible, en el reactor, evitar la germinación de los nódulos de óxido de los iones en solución en el circuito primario y, por lo tanto, la incrustación de las vainas por CRUD, lo que es perjudicial para la transferencia térmica de la barra y favorece la corrosión de la vaina en línea con las grietas de estos CRUD. Esta capa de zirconia lisa y químicamente inerte también limita las pérdidas de presión durante la circulación del fluido primario en las barras.

55

e) mejora de la resistencia de las placas de rejilla a la degradación mecánica

[0122] Durante la fabricación de las rejillas, la tira de aleación de circonio se activa, en cada cara, mediante granallado por medio de bolas de circonio a una profundidad de aproximadamente 20 μm . La presencia de restricciones superficiales de compresión limita la aparición de grietas iniciadas durante el corte y la conformación de las placas de rejilla al estampar la tira. Después de montar la rejilla y de soldar, toda la rejilla se trata a unos 450 °C durante unas horas en una atmósfera de Ar-O₂ (3-15 % de O₂ a 0,5 a 5 mbar).

[0123] El tratamiento termoquímico conduce, como en el ejemplo anterior, a la formación de una capa delgada

65

de zirconia lisa y coherente, que se adhiere firmemente al sustrato debido a la presencia de la capa de difusión enriquecida con oxígeno. Esta capa de zirconia es favorable para reducir las pérdidas de presión, así como para el refuerzo mecánico de los elementos de soporte de las barras de combustible. Por lo tanto, el riesgo de deformación de estos elementos de soporte por arrastre se reduce, lo que conduce a una mejor retención de las barras durante los 5 ciclos del reactor.

f) mejora de la resistencia al desgaste de las barras y placas absorbentes de hafnio

[0124] La superficie externa de las piezas de hafnio, utilizadas como componentes del grupo de control o cruces de control para reactores nucleares, se activa mediante granallado con bolas de zirconia como en el primer ejemplo a una profundidad de aproximadamente 50 µm. Un tratamiento termoquímico bajo Ar-O₂ a 650 °C (3-15 % de O₂ bajo 0,5 a 5 mbar) permite obtener una difusión de oxígeno en aproximadamente 50 µm, y así asegurar la resistencia al desgaste de la parte actual de los grupos de control contra los mapas de guía o en la guía continua y de la parte inferior contra los tubos guía del conjunto de combustible o de las cruces de control contra la carcasa de los conjuntos de combustible.

[0125] Este tratamiento se realiza en algunos o todos los componentes, excepto en la zona de conexión superior, antes de montarlos en las barras o cruces de control, y luego en las conexiones de estas barras o placas, una vez que se han completado.

g) mejora de la resistencia al desgaste de las piezas de circonio y/o de aleación de hafnio no sometidas a la corrosión en agua o vapor a alta temperatura.

[0126] Se trata de piezas de calderería de uso químico o nuclear sometidas a desgaste (piezas de bombas, válvulas, accesorios, depósitos, etc.).

[0127] La superficie externa se activa mediante granallado por bolas de circonio, acero o incluso aleación 718, como en los ejemplos anteriores, hasta una profundidad de aprox. 20 a 150 µm en función de la tensión de desgaste (indentación, abrasión, erosión, cavitación o fatiga).

[0128] La posterior difusión de nitrógeno, carbono o nitrógeno y carbono se lleva a cabo a baja temperatura (400-550 °C para aleaciones de circonio, 600-650 °C para hafnio) por procedimiento termoquímicos en la fase de gas o plasma. Para este fin, el gas precursor puede estar basado en amoníaco, un hidrocarburo como el propano o el propeno en el caso del proceso gaseoso o nitrógeno y/o metano en el proceso iónico. La difusión de nitrógeno y carbono alcanza la profundidad nanoestructurada en unas pocas horas. El endurecimiento asociado protege contra el desgaste. Las áreas preservadas durante el granallado no presentan difusión y pueden moldearse y soldarse más tarde.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento superficial de al menos parte de un componente de aleación de circonio o hafnio para un reactor nuclear de agua ligera, **caracterizado porque** comprende al menos una operación de nanoestructuración de una capa superficial de la aleación, para obtener, en un espesor de al menos 5 μm , un tamaño de grano menor o igual a 100 nm, y dicha nanoestructuración se lleva a cabo a una temperatura menor o igual a la del último tratamiento térmico previamente experimentado por dicho componente durante su fabricación, y por medio de un procedimiento de granallado por ultrasonidos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** SMAT realiza al menos una de dichas nanoestructuraciones.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** al menos una de dichas nanoestructuraciones es realizada por USSP.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado porque** se ejecuta en la superficie externa de dicho compuesto.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4 **caracterizado porque** se ejecuta en una superficie interna de dicho compuesto.
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** un tratamiento que modifica la composición de la capa nanoestructurada se realiza después de al menos una de las operaciones de nanoestructuración o al mismo tiempo que se lleva a cabo, realizado a una temperatura inferior o igual a la del último tratamiento térmico al que ha sido sometido dicho componente durante su fabricación.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho tratamiento que modifica la composición de dicha capa nanoestructurada es un tratamiento termoquímico de difusión de uno o más elementos.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho elemento difundido es el oxígeno.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la difusión de oxígeno se lleva a cabo en un horno bajo una atmósfera de Ar-O₂ o Ar-CO₂.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la difusión de oxígeno en la capa nanoestructurada se lleva a cabo de forma natural durante el uso del componente.
11. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho elemento o elementos difundidos son el carbono y/o el nitrógeno.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho elemento o elementos difundidos pueden elegirse entre erbio, gadolinio, europio, samario, disprosio, hafnio, boro o sus mezclas.
13. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho elemento difundido es el cromo.
- 45 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado porque** se realiza una codifusión o una difusión sucesiva de varios elementos.
15. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho tratamiento que modifica la composición de dicha capa nanoestructurada es un tratamiento de deposición química en fase de vapor de uno o varios elementos.
- 50 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** dicha aleación de circonio o hafnio es una aleación que puede utilizarse en la fabricación de los componentes utilizados en reactores nucleares.
- 55 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** dicha aleación es una aleación de circonio que comprende como elementos de adición al menos estaño, hierro, cromo y oxígeno.
- 60 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado porque** dicha aleación comprende igualmente el níquel.
19. Procedimiento según la reivindicación 17 o 18, **caracterizado porque** dicha aleación comprende como un elemento de adición al menos niobio, opcionalmente también otros elementos como oxígeno, hierro y/o estaño.
- 65

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** dicha aleación es una aleación de hafnio que comprende como elementos de adición al menos oxígeno y hierro y como máximo 2,5 %, preferiblemente 1 % como máximo, de circonio residual.
- 5 21. Compuesto de reactor nuclear de agua ligera de una aleación de circonio, **caracterizado porque** ha sido tratado superficialmente por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
22. Componente de reactor nuclear de agua ligera según la reivindicación 21, **caracterizado porque** se trata de un elemento para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua ligera.
- 10 23. Componente de reactor nuclear de agua ligera de una aleación de circonio, **caracterizado porque** ha sido tratado superficialmente por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 y 20.
24. Componente de reactor nuclear de agua ligera según la reivindicación 23, **caracterizado porque** se trata de un absorbente de neutrones para la barra de control de un reactor nuclear.
- 15

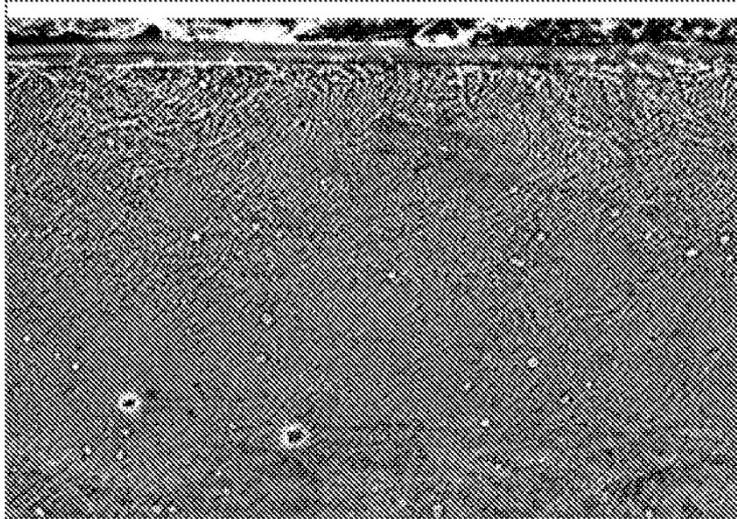


FIG.1

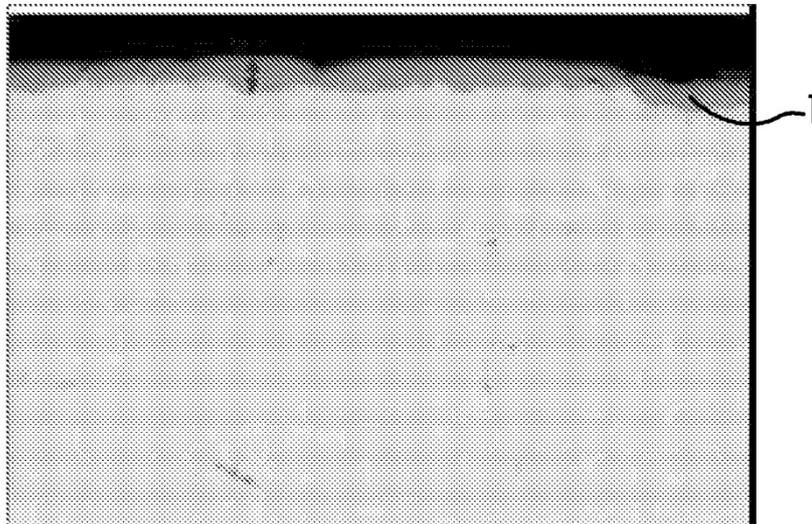


FIG.2

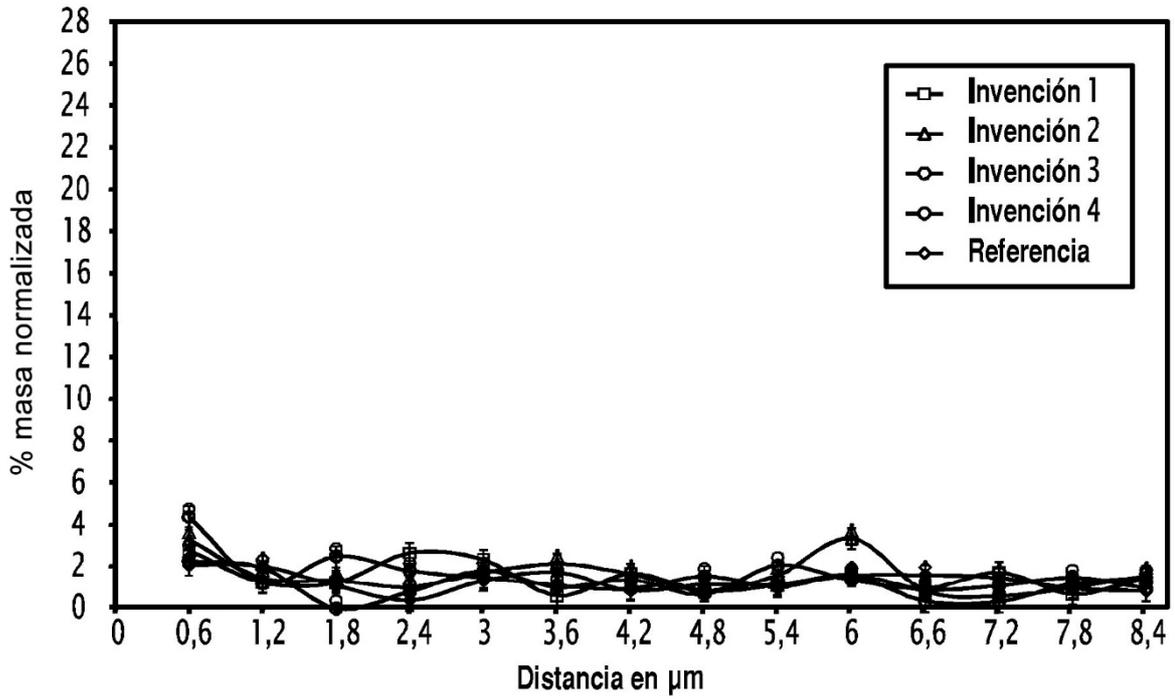


FIG.3

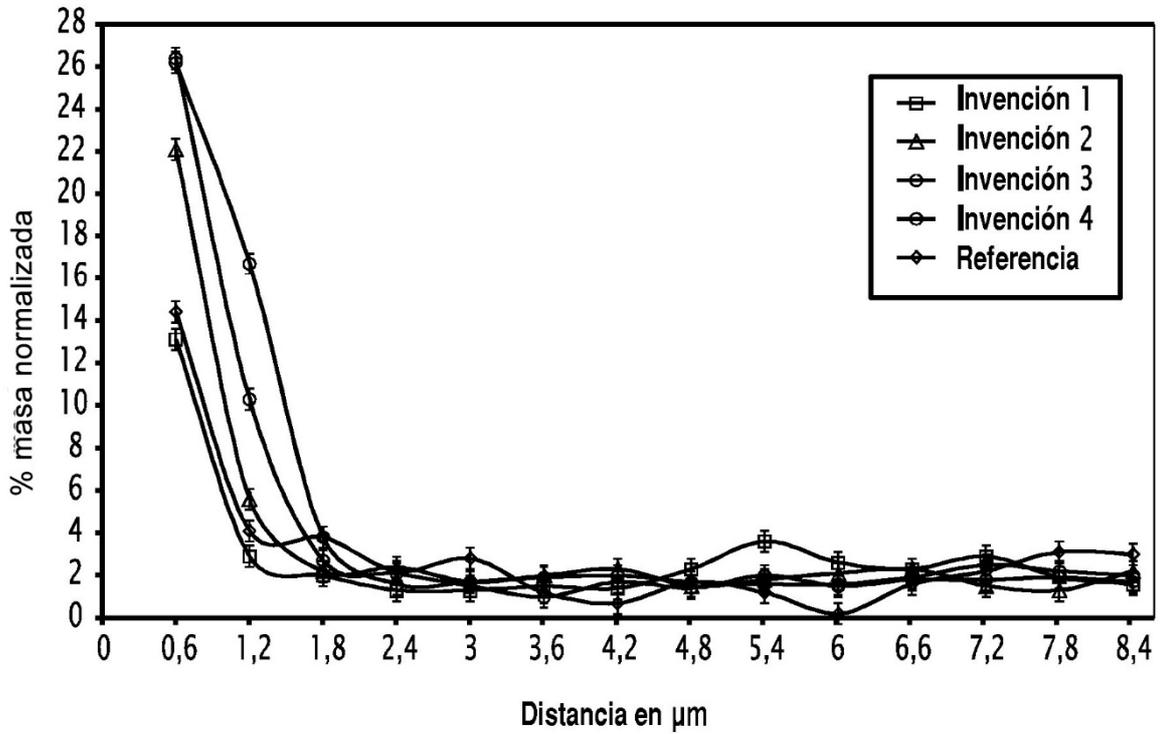


FIG.4