



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101982900001250
Data Deposito	21/12/1982
Data Pubblicazione	21/06/1984

Priorità	374.052
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	03-MAY-82

Titolo

BARRIERA DI LEGA DI ZIRCONIO AVENTE. MIGLIORATA RESISTENZA ALLA CORROSIONE
--

DOCUMENTAZIONE RILEGATA



IL MANDATARIO
dr. Giuliano Michelotti
c/o CGE - Via Bergognone, 27 - Milano

(GE-2501)

DESCRIZIONE

dell'invenzione industriale dal titolo:

"BARRIERA DI LEGA DI ZIRCONIO AVENTE MIGLIORATA RESISTENZA ALLA CORROSIONE"

della società GENERAL ELECTRIC COMPANY di nazionalità statunitense elettivamente domiciliata presso il dr. Giuliano MICHELOTTI c/o CGE via Bergognone 27 Milano.

Depositata il:

21 DIC. 1982

24877A/82

Inventori designati : Ronald Bert ADAMSON e Herman Solomon ROSENBAUM

RIASSUNTO

Un elemento di combustibile nucleare da impiegare nel nocciolo di un reattore nucleare ha un contenitore composto di corazzatura avente un substrato ed una camicia di lega diluita di zirconio unita alla superficie interna del substrato. La camicia diluita di lega di zirconio forma da circa l'1 a circa il 20% dello spessore della corazzatura ed è formata da zirconio e da un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo, e rame. La camicia di lega diluita di zirconio scherma il substrato da impurezze o prodotti di fissione provenienti dal materiale di combustibile nucleare e protegge il substrato da corrosione sotto sforzo ed incrinature per sollecitazioni. La camicia di lega diluita di zirconio mostra maggiore resistenza alla corrosione, specialmente all'ossidazione per acqua calda o vapore rispetto allo zirconio non legato. Il materiale di substrato viene scelto tra convenzionali materiali di corazzatura e di preferenza è una lega di zirconio.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

Questa invenzione riguarda largamente un perfezionamento in elementi di

combustibile nucleare da impiegare nel nocciolo di reattori a fissione nucleare e, più particolarmente, un perfezionato elemento di combustibile nucleare avente un contenitore composito di corazzatura con una camicia metallica di lega diluita di zirconio consistente di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame unita alla superficie interna del substrato di corazzatura di lega di zirconio.

PREMESSE RELATIVE ALL'INVENZIONE

Vengono attualmente progettati, costruiti e fatti funzionare dei reattori nucleari nei quali il combustibile nucleare viene contenuto in elementi di combustibile che possono avere svariate forme geometriche come piastre, tubi o sbarre. Il materiale combustibile è di solito racchiuso in un contenitore o corazzatura resistente alla corrosione, non reattiva e conduttrice di calore. Gli elementi di combustibile vengono montati assieme in un reticolo a distanze fisse tra di loro in un canale o regione di scorrimento di refrigerante formante un complesso di combustibile, e un numero sufficiente di complessi di combustibile viene combinato per formare il complesso o nocciolo di reattore a fissione nucleare reagente a catena di una reazione di fissione autosostenuta. Il nocciolo, a sua volta, viene racchiuso in un contenitore di reattore attraverso il quale viene fatto passare del refrigerante.

La corazzatura serve a parecchi scopi e due scopi principali sono: primo, impedire contatto e reazioni chimiche tra il combustibile nucleare ed il refrigerante od il moderatore, se è presente un moderatore, o entrambi se sono presenti il refrigerante ed il moderatore; secondo, impedire ai prodotti radioattivi di fissione, alcuni dei quali sono dei gas, di essere liberati dal combustibile entro il refrigerante od il moderatore o entrambi, se sono presenti il refrige-

(GE-2501)

rante ed il moderatore. Comuni materiali di corazzatura sono acciaio inossidabile, alluminio e sue leghe, zirconio e sue leghe, niobio (colombio), certe leghe di magnesio ed altri. La rottura della corazzatura, cioè una perdita di tenuta stagna, può contaminare il refrigerante od il moderatore e gli associati sistemi con prodotti radioattivi a lunga vita fino ad un grado che interferisce con il funzionamento dell'impianto.

Sono stati incontrati degli inconvenienti nella fabbricazione e nel funzionamento di elementi di combustibile nucleare che impiegano certi metalli e leghe come materiale di corazzatura, a causa delle reazioni meccaniche o chimiche di questi materiali di corazzatura sotto certe circostanze. Lo zirconio e le sue leghe, sotto circostanze normali, produce delle eccellenti corazzature per combustibile nucleare poichè hanno basse sezioni di assorbimento di neutroni a temperature inferiori a circa 398°C (circa 750°F) sono robuste, duttili, estremamente stabili e relativamente non reattive in presenza di acqua demineralizzata o di vapore che vengono comunemente usati come refrigeranti e moderatori di reattore.

Tuttavia, le prestazioni degli elementi di combustibile hanno rivelato un inconveniente con la spaccatura fragile della corazzatura dovuta ad interazioni combinate tra il combustibile nucleare, il rivestimento ed i prodotti di fissione generati durante le reazioni nucleari di fissione. Si è scoperto che queste prestazioni indesiderabili sono favorite da sollecitazioni meccaniche localizzate dovute a differenza di dilatazione del combustibile e della corazzatura (le sollecitazioni nella corazzatura sono concentrate in corrispondenza di incrinature del combustibile nucleare). Dei prodotti di fissione corrosivi vengono liberati dal combustibile nucleare e sono presenti in corrispondenza dell'intersezione dell'incrinatura del combustibile con la superficie della co-

razzatura. Tali prodotti di fissione sono creati nel combustibile nucleare nel la reazione di fissione a catena durante il funzionamento di un reattore nucleare. La sollecitazione localizzata viene esagerata dal forte attrito tra il combustibile e la corazzatura.

Entro i confini di un elemento di combustibile sigillato, si può generare idrogeno gassoso per la lenta reazione tra la corazzatura e l'acqua residua entro la medesima corazzatura. Questo idrogeno gassoso può formarsi fino a livelli che, sotto certe condizioni, può portare a idrurazione localizzata della corazzatura, con contemporaneo deterioramento locale delle proprietà meccaniche della medesima corazzatura. La corazzatura viene anche danneggiata da gas come ossigeno, azoto, monossido di carbonio e biossido di carbonio su una larga gam ma di temperature. La corazzatura di zirconio di un elemento di combustibile nucleare è esposta a una o più dei gas sopra elencati e ai prodotti di fissione durante l'irradiazione in un reattore nucleare e questo capita nonostante il fatto che questi gas possono non essere presenti nel refrigerante o nel moderatore del reattore ed inoltre possono essere stati esclusi il più possibile dall'at mosfera ambientale durante la fabbricazione della corazzatura e dell'elemento di combustibile. Delle composizioni refrattarie e ceramiche sinterizzate, come biossido di uranio ed altre composizioni usate come combustibile nucleare, libera no delle quantità misurabili dei sopracitati gas per riscaldamento, come durante la fabbricazione degli elementi combustibili ed inoltre liberano dei prodotti di fissione durante l'irradiazione. Delle composizioni refrattarie e ceramiche in particelle, come polvere di biossido di uranio ed altre polveri usate come combustibile nucleare, sono note per liberare delle quantità anche maggiori dei sopracitati gas durante l'irradiazione. Questi gas liberati sono capaci di reagire



IL MANDATARIO
dr. Giuliano Michelotti
c/o CGE - Via Bernabò, 27 - Milano
(GE-2501)

con la corazzatura di zirconio contenente il combustibile nucleare.

Perciò, alla luce di quanto precede, si è trovato desiderabile minimizzare l'attacco della corazzatura da parte di acqua, vapore di acqua ed altri gas, specialmente idrogeno, che sono reattivi con la corazzatura, dall'interno dell'elemento di combustibile per tutto il tempo in cui l'elemento di combustibile viene usato nel funzionamento di centrali nucleari. Una tale soluzione è stata di trovare dei materiali che reagiscano chimicamente in modo rapido con l'acqua, il vapore d'acqua ed altri gas allo scopo di eliminarli dall'interno della corazzatura. Tali materiali sono chiamati assorbitori (getter).

Un'altra soluzione è stata di rivestire il materiale combustibile nucleare con uno di una varietà di materiali per impedire all'umidità di venire in contatto con il materiale combustibile nucleare. Il rivestimento del materiale combustibile nucleare introduce dei problemi di affidabilità, in quanto è difficile ottenere dei rivestimenti uniformi esenti da difetti. Inoltre, il deterioramento del rivestimento può introdurre dei problemi con le prestazioni a lunga vita del materiale combustibile nucleare.

Il documento GEAP-4555, datato Febbraio 1964, descrive una corazzatura composta di lega di zirconio con una camicia interna di acciaio inossidabile unita metallurgicamente alla lega di zirconio e la corazzatura composita viene fabbricata per estrusione di una billetta cava della lega di zirconio avente una camicia interna di acciaio inossidabile. Questa corazzatura ha l'inconveniente che l'acciaio inossidabile sviluppa delle fasi fragili e lo strato di acciaio inossidabile introduce una penalità di assorbimento di neutroni tra circa 10 e 15 volte la penalità di una lega di zirconio del medesimo spessore.

Il brevetto U.S.A. No. 3.502.549 descrive un metodo per proteggere lo

(GE-2501)

zirconio e le sue leghe mediante deposizione elettrolitica di cromo per fornire un materiale composito utile nei reattori nucleari. Un metodo per deposizione elettrolitica di rame su superfici di Zircaloy-2 e successivo trattamento termico allo scopo di ottenere una diffusione superficiale del metallo depositato elettroliticamente viene presentato in "Energia Nucleare", volume 11, No. 9 (Settembre 1964) da pagina 505 a pagina 508. In "Stabilità e compatibilità di barriere di idrogeno applicate a leghe di zirconio", di F. Brossa ed altri (European Atomic Energy Community, Joint Nuclear Research Center, EUR 4098e, 1969), vengono descritti dei metodi di deposizione di differenti rivestimenti e la loro efficacia come barriere contro la diffusione di idrogeno, dove un rivestimento di Al-Si viene ritenuta la barriera più promettente contro la diffusione di idrogeno. Dei metodi per placcare elettroliticamente nichel su zirconio e su leghe di zirconio e stagno e per trattare termicamente queste leghe allo scopo di produrre delle unioni per lega e diffusione vengono descritti in "Elettroplaccatura su zirconio e su zirconio-stagno" di W. C. Schickner ed altri (BMI-757, Technical Information Service, 1952).

Il brevetto U.S.A. No. 3.625.821 presenta un elemento di combustibile per reattore nucleare avente un tubo di corazzatura di combustibile, dove la superficie interna del tubo viene rivestita con un metallo a bassa sezione di cattura di neutroni, come nichel, ed avente delle particelle finemente disperse di un veleno bruciabile disposte nel medesimo. Il "Rapporto sui progressi del programma di sviluppo di reattore" dell'Agosto 1973 (ANL-RDP-19) descrive una disposizione di un assorbitore chimico formato da uno strato sacrificabile di cromo sulla superficie interna di una corazzatura di acciaio inossidabile.

Un'altra soluzione è stata di introdurre una barriera tra il materiale

combustibile nucleare e la corazzatura che contiene il materiale combustibile nucleare, come descritto nel brevetto U.S.A. No. 3.230.150 (foglio di rame), nella domanda di brevetto tedesca pubblicata DAS 1.238.115 (strato di titanio), nel brevetto U.S.A. No; 3.212.988 (foglio di zirconio, di alluminio o di beriglio), nel brevetto U.S.A. No. 3.018.238 (barriera di carbonio cristallino tra l' UO_2 e la corazzatura di lega di zirconio) ed il brevetto U.S.A. No. 3.088.893 (foglio di acciaio inossidabile). Benchè il concetto di barriera si dimostri promettente, alcuni dei precedenti riferimenti implicano dei materiali incompatibili con il combustibile nucleare (per esempio il carbonio si può combinare con ossigeno proveniente dal combustibile nucleare) o con il rivestimento (per esempio il rame e gli altri metalli possono reagire con la corazzatura, alterando le proprietà della medesima corazzatura), o con la reazione di fissione nucleare (per esempio, agendo come assorbitori di neutroni). Nessuno dei riferimenti elencati descrive delle soluzioni al problema di interazioni chimiche-meccaniche localizzate tra il combustibile nucleare e la corazzatura.

Ulteriori soluzioni al concetto di barriera vengono descritte nel brevetto U.S.A. No. 3.969.186 (metalli refrattari come molibdeno, tungsteno, renio, niobio e loro leghe nella forma di un tubo o foglio a strati singoli o multipli o di un rivestimento sulla superficie interna della corazzatura) e nel brevetto U.S.A. No. 3.925.151 (camicia di zirconio, di niobio o di loro leghe tra il combustibile nucleare e la corazzatura con un rivestimento di materiale fortemente lubrificante tra la camicia e la corazzatura).

Il brevetto U.S.A. No. 4.045.288 descrive una corazzatura composta di un substrato di lega di zirconio con una barriera metallica unita metallurgicamente

te al substrato ed uno strato interno di lega di zirconio unito metallurgicamente alla barriera metallica.

La barriera viene scelta da un gruppo comprendente niobio, alluminio, rame, nichel, acciaio inossidabile e ferro. La barriera metallica sottostante riduce la corrosione dovuta ai prodotti di fissione ed ai gas corrosivi, ma è soggetta ad incrinatura per corrosione sotto sforzo e ad infragilimento per azione tra liquido e metallo.

Il brevetto U.S.A No. 4.200.492 descrive una corazzatura composta di un substrato di lega di zirconio con una camicia di spugna di zirconio. La camicia tenera di zirconio minimizza le sollecitazioni localizzate e riduce l'incrinatura per corrosione sotto sforzo e l'infragilimento tra metallo e liquido, ma è soggetta a perdite per levigatura e simili durante la fabbricazione ed a causa dell'ossidazione. Inoltre, se si formasse una frattura nella corazzatura, consentendo ad acqua o vapore di entrare nella sbarra di combustibile, la camicia di zirconio tende ad ossidarsi rapidamente.

Perciò, è rimasto desiderabile sviluppare degli elementi di combustibile nucleare che minimizzino i problemi sopra trattati.

DESCRIZIONE SOMMARIA DELL'INVENZIONE

Un elemento di combustibile nucleare particolarmente efficace da impiegare nel nocciolo di un reattore nucleare ha una corazzatura composta avente una camicia metallica di lega diluita di zirconio legata metallurgicamente alla superficie interna del substrato. La lega diluita di zirconio comprende zirconio ed un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, dove la quantità di ferro legato con lo zirconio varia tra circa lo 0,2% e circa lo 0,3% in peso; la quantità di cromo è tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in



peso; la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15% e circa lo 0,3% in peso e dove il rapporto dei pesi del ferro rispetto al cromo è nella gamma da circa 1:1 a circa 4:1 e dove la quantità di rame è tra circa lo 0,02% e circa lo 0,2% in peso.

Il substrato della corazzatura è completamente inalterato nel progetto e nel funzionamento rispetto alla tecnica anteriore per un reattore nucleare e viene scelto tra i convenzionali materiali di corazzatura, come leghe di zirconio. Un substrato di corazzatura di lega di zirconio ha un contenuto più alto di lega della camicia di lega diluita di zirconio. La camicia di lega diluita di zirconio forma uno schermo continuo tra il substrato e il materiale combustibile nucleare contenuto nella corazzatura, ed anche schermo la lega di zirconio od altra corazzatura di substrato dai prodotti e dai gas di fissione.

La camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore della corazzatura. La camicia rimane tenera, rispetto al substrato, durante l'irradiazione e minimizza le sollecitazioni localizzate entro l'elemento di combustibile nucleare, servendo perciò per proteggere la corazzatura da incrinature per corrosione sotto sforzo o infragilimento tra metallo e liquido. La camicia di lega diluita di zirconio difende il substrato da reazioni con le impurezze volatili o i prodotti di fissione presenti entro l'elemento di combustibile nucleare e, a questo modo, serve per proteggere il substrato di corazzatura dall'attacco da parte delle impurezze o dei prodotti di fissione volatili. Questa invenzione ha il pregio straordinario che il substrato della corazzatura è protetto dall'incrinatura per corrosione sotto sforzo e dall'infragilimento tra metallo e liquido oltre che dal contatto con i prodotti di fissione, i gas corrosivi, ecc., dalla camicia di lega diluita di zirconio e la camicia

non introduce apprezzabili penalità di cattura di neutroni, trasferimento di calore o problemi di incompatibilità tra combustibile e camicia. In aggiunta, la camicia fornisce una resistenza superiore all'ossidazione da vapore o da acqua calda rispetto allo zirconio non legato nel caso di una frattura nella corazzatura.

DESCRIZIONE DEI DISEGNI

I precedenti ed altri scopi di questa invenzione diventeranno evidenti agli esperti nel ramo dalla lettura della seguente descrizione con riferimento agli allegati disegni descritti qui avanti.

La FIGURA 1 è una vista in sezione parzialmente asportata di un complesso di combustibile nucleare contenente degli elementi di combustibile nucleare costruiti secondo gli insegnamenti di questa invenzione;

la FIGURA 2 è una vista ingrandita in sezione trasversa dell'elemento di combustibile nucleare di FIGURA 2 illustrante gli insegnamenti di questa invenzione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Facendo ora riferimento più particolarmente alla FIGURA 1 viene mostrata una vista in sezione parzialmente asportata di un complesso 10 di combustibile nucleare. Questo complesso di combustibile 10 consiste di un canale tubolare di scorrimento 11 di sezione generalmente quadrata munito al suo estremo superiore di una maniglia di sollevamento 12 e al suo estremo inferiore di un pezzo di naso (non mostrato per il fatto che la zona inferiore del complesso 10 viene omessa). L'estremo superiore del canale 11 è aperto in corrispondenza dell'uscita 13 e l'estremo inferiore del pezzo di naso è munito di aperture per lo scorrimento di refrigerante. Un complesso di elementi o sbarre di combustibile 14 è racchiu

(GE-2501)

so nel canale 11 e sostenuto nel medesimo mediante una piastra estrema superiore 15 ed una piastra estrema inferiore (non mostrata per il fatto che la zona inferiore viene omessa). Il refrigerante liquido di solito entra attraverso le aperture nell'estremo inferiore del pezzo di naso, passa verso l'alto attorno agli elementi di combustibile 14 e si scarica attraverso l'uscita superiore 13 ad alta temperatura in condizione parzialmente vaporizzata per i reattori ad acqua bollente o in condizione non vaporizzata per i reattori ad acqua pressurizzata.

Gli elementi o sbarre 14 di combustibile nucleare sono sigillati ai loro estremi mediante dei tappi estremi 18 saldati alla corazzatura 17, che possono contenere delle colonnette 19 per facilitare il montaggio della sbarra di combustibile nel complesso. Uno spazio vuoto o camera 20 viene formato ad un estremo dell'elemento per consentire una dilatazione longitudinale del materiale combustibile e l'accumulo dei gas liberati dal materiale combustibile. Un mezzo di ritegno 24 del materiale combustibile nucleare nella forma di un elemento elicoidale viene posizionato entro lo spazio 20 per fornire una limitazione contro il movimento assiale della colonna di pastiglie, specialmente durante il maneggio ed il trasporto dell'elemento di combustibile.

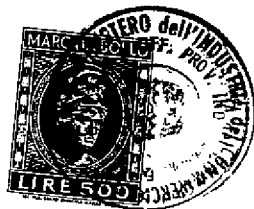
L'elemento di combustibile è previsto per fornire un eccellente contatto termico tra la corazzatura ed il materiale combustibile, un minimo di assorbimento parassita di neutroni ed una resistenza all'ingobbamento e alle vibrazioni che viene provocato occasionalmente dallo scorrimento di refrigerante ad alta velocità.

Un elemento o sbarra 14 di combustibile nucleare costruito secondo gli insegnamenti di questa invenzione viene mostrato in sezione parziale di FIGURA 1. L'elemento di combustibile contiene un nucleo o porzione cilindrica centrale

di materiale combustibile nucleare 16, qui mostrato come una pluralità di pastiglie di combustibile di materiale fissionabile e/o fertile posizionate entro una corazzatura o contenitore strutturale 17. In alcuni casi, le pastiglie di combustibile possono essere di forme svariate, come pastiglie cilindriche o sfere e, in altri casi si possono usare differenti forme di combustibile, come combustibile in particelle. La forma fisica del combustibile non è importante per questa invenzione. Svariati materiali combustibili nucleari possono essere usati, comprendenti composti di uranio, composti di plutonio, composti di torio e loro miscele. Un combustibile preferito è biossido di uranio od una miscela comprendente biossido di uranio e biossido di plutonio.

Considerando ora la FIGURA 2, il materiale combustibile nucleare 16 formante il nucleo centrale dell'elemento di combustibile 14 è circondato da una corazzatura 17 che, in questa invenzione, è anche chiamata contenitore composto di corazzatura. Il contenitore composto di corazzatura contiene il nucleo fissionabile in modo da avere un gioco 23 tra il nucleo e la corazzatura durante l'uso in un reattore nucleare. Il contenitore composto di corazzatura ha un substrato esterno 21 scelto tra convenzionali materiali di corazzatura, come acciaio inossidabile e leghe di zirconio e, in una realizzazione preferita di questa invenzione, il substrato è una lega di zirconio come Zircaloy-2.

Il substrato 21 ha metallurgicamente legata sulla sua circonferenza interna una camicia 22 di lega diluita di zirconio in modo che la camicia di lega diluita di zirconio forma uno schermo del substrato rispetto al materiale combustibile nucleare 16 entro la corazzatura composta. La camicia di lega diluita di zirconio forma di preferenza da circa l'1 a circa il 20% dello spessore della corazzatura. Una camicia di lega diluita di zirconio formante meno di circa l'1% dello spesso



re della corazzatura sarebbe difficile da ottenere in produzioni commerciali e una camicia di lega diluita di zirconio formante più del 20% dello spessore della corazzatura non fornisce vantaggi addizionali per lo spessore aggiunto. Inoltre, una camicia con più del 20% dello spessore della corazzatura significa una concomitante riduzione di spessore del substrato e possibili indebolimenti della corazzatura.

La lega diluita di zirconio è formata da zirconio e da un'aggiunta di lega scelta dal gruppo consistente di: ferro, cromo, ferro più cromo e rame. Come qui usata, lega diluita di zirconio significa una lega di zirconio con un contenuto di lega sufficientemente basso per mostrare maggiore duttilità e maggiore deformabilità di quanto non faccia il materiale di substrato sotto condizioni equivalenti di sollecitazione.

La quantità di ferro legato con lo zirconio è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,3% in peso e di preferenza tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso.

Il cromo è nella gamma tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in peso e di preferenza tra circa lo 0,15% e circa lo 0,25% in peso.

Si può introdurre ferro più cromo in modo che la quantità totale di entrambi i componenti è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso e, di preferenza, tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso e dove il rapporto dei pesi del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1 e di preferenza circa 2:1.

Il rame viene usato nella quantità tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso e, di preferenza, tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso.

La camicia di lega diluita di zirconio scherma il substrato dalle impurezze gassose e dai prodotti di fissione e protegge la zona di substrato della corazzatura dal contatto e dalla reazione con tali impurezze e prodotti di fissione

ed inoltre impedisce la formazione di sollecitazioni localizzate.

L'aggiunta allo zirconio di piccole quantità di un metallo scelto dal gruppo di ferro, cromo, ferro più cromo e rame migliora la resistenza alla corrosione, specialmente la resistenza all'ossidazione da acqua calda o vapore se l'aggiunta è entro la gamma stabilita per quel metallo. Il limite inferiore della quantità di ciascun metallo legato con lo zirconio fornisce una quantità sufficiente di quel metallo per migliorare significativamente la resistenza alla corrosione rispetto allo zirconio non legato.

Il limite superiore della quantità di ciascun metallo legato con lo zirconio viene generalmente stabilito in corrispondenza della quantità massima di metallo che migliora significativamente la resistenza alla corrosione rispetto alla spugna di zirconio. Aggiunte di metallo superanti il limite superiore mancano di migliorare significativamente le proprietà di resistenza alla corrosione dello zirconio e possono avere un effetto dannoso nel ridurre la cedevolezza e la duttilità della camicia. Le aggiunte di ciascun metallo allo zirconio che impartiscono i massimi miglioramenti nella resistenza alla corrosione sono indicate come le gamme preferite.

Il ferro, il cromo ed il rame sono modestamente solubili nello zirconio. Delle leghe diluite di zirconio contenenti uno o più di questi metalli possono essere trattate a caldo per fornire un materiale con una fine dispersione di particelle intermetalliche che sono nobili rispetto alla matrice di zirconio. Per il fatto che i costituenti della lega siano modestamente solubili, capita un modesto indurimento per soluzione solida dello zirconio. L'effetto di indurimento è sufficientemente basso per mantenere la richiesta cedevolezza per la camicia di lega diluita di zirconio allo scopo di impedire o mitigare la rottura

del combustibile per interazione tra pastiglie e corazzatura.

La camicia di lega diluita di zirconio nella corazzatura composita resiste all'indurimento per irradiazione relativo alla lega Zircaloy od ad altre convenzionali leghe di zirconio e questo consente alla camicia di lega diluita di zirconio, dopo prolungata irradiazione, di mantenere le desiderate proprietà strutturali, come la resistenza allo snervamento e la durezza a livelli considerevolmente inferiori rispetto a quelli delle convenzionali leghe di zirconio. In effetti, la camicia di lega diluita di zirconio non si indurisce più delle convenzionali leghe di zirconio quando è sottoposta ad irradiazione e questo, assieme con la sua resistenza allo snervamento inizialmente bassa, consente alla camicia di lega diluita di zirconio di deformarsi plasticamente e di alleviare le sollecitazioni indotte delle pastiglie nell'elemento di combustibile che possono saltar fuori, per esempio, per rigonfiamento delle pastiglie di combustibile nucleare a temperature di funzionamento del reattore (tra 300 e 350°C) in modo che la pastiglia viene in contatto con la corazzatura.

Una camicia di lega diluita di zirconio comprendente zirconio e un metallo scelto dal gruppo formato da ferro, cromo, ferro più cromo e rame e di preferenza tra circa il 5 ed il 15% di spessore della corazzatura legata ad un convenzionale substrato di lega di zirconio, fornisce una riduzione delle sollecitazioni sufficiente ad impedire o mitigare le rotture nella corazzatura composta.

La purezza dello zirconio metallico che viene legato con ferro, cromo e ferro più cromo o rame è importante e serve ad impartire speciali proprietà alla camicia di lega diluita di zirconio. In generale ci sono meno di 5000 parti per milione di impurezze nello zirconio metallico. Di questo l'ossigeno dovrebbe essere il basso possibile, ma può variare fino a circa 1000 parti per

(GE-2501)

milione.

La corazzatura composta dell'elemento di combustibile nucleare di questa invenzione ha una camicia di lega diluita di zirconio unita metallurgicamente al substrato. L'esame metallografico mostra che c'è una sufficiente diffusione incrociata tra il substrato e la camicia di lega diluita di zirconio per formare dei legami metallurgici, ma insufficiente diffusione incrociata per legare in modo significativo il substrato con la medesima camicia di lega diluita di zirconio.

Tra le convenzionali leghe di zirconio che servono come opportuni substrati ci sono Zircaloy-2 e Zircaloy-4. La lega Zircaloy-2 ha, in peso, circa l'1,5% di stagno, lo 0,12% di ferro, lo 0,09% di cromo e lo 0,005% di nichel e viene largamente impiegata in reattori raffreddati ad acqua. La lega Zircaloy-4 ha meno nichel della lega Zircaloy-2, ma contiene un poco più di ferro della lega Zircaloy-2. La corazzatura composta usata negli elementi di combustibile nucleare di questa invenzione può essere fabbricata mediante uno qualsiasi dei seguenti metodi.

In un metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene sottoposto ad unione esplosiva del tubo alla billetta. La composizione viene estrusa usando una convenzionale estrusione di guisci tubolari ad alte temperature da circa 538 a 760°C (da circa 1000 a 1400°F). Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubi fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni di corazzatura. Lo spessore relativo di parete della billetta cava ed il tubo di camicia di lega diluita di zirconio vengono scelti per dare i



IL MANDATARIO
dr. Giuliano Michelotti
c/o CGE - Via Bergognone, 27 - Milano
(GE-2501)

desiderati rapporti di spessore nel tubo di corazzatura finito.

In un altro metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene sottoposto ad una fase di riscaldamento (come a 750°C per 8 ore) sotto sollecitazioni di compressione per assicurare un buon contatto fra i metalli e un'unione per diffusione tra il tubo e la billetta. La composizione unita per diffusione viene estrusa usando una convenzionale estrusione di gusci tubolari, come descritto sopra nel paragrafo immediatamente precedente. Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubi fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni della corazzatura.

In ancora un altro metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene estruso usando una convenzionale estrusione di guscio tubolare come sopra descritto. Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubo fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni della corazzatura. I precedenti procedimenti per fabbricare la corazzatura composta di questa invenzione danno delle economie rispetto agli altri procedimenti usati nel fabbricare corazzature, come elettroplaccatura o deposizione da vapori. Un elemento di combustibile nucleare può essere forgiato facendo un contenitore composito di corazzatura che sia aperto ad un estremo, dove il contenitore composito ha un substrato e una camicia interna di lega diluita di zirconio consistente di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, unita metallurgicamente alla superficie interna del substrato, riempiendo

il contenitore composito di corazzatura con materiale combustibile nucleare e lasciando una cavità in corrispondenza dell'estremo aperto, inserendo un mezzo di ritegno del materiale combustibile nucleare nella cavità, applicando una chiusura all'estremo aperto del contenitore che lascia la cavità in comunicazione con il combustibile nucleare e quindi unendo l'estremo del contenitore di corazzatura a detta chiusura per formare una tenuta ermetica tra i medesimi.

La presente invenzione offre parecchi vantaggi favorendo una lunga vita di funzionamento per un elemento di combustibile nucleare, compresa la riduzione dell'interazione chimica della corazzatura, la minimizzazione delle sollecitazioni localizzate sulla porzione di substrato di lega di zirconio della corazzatura, la minimizzazione della corrosione da sollecitazione sulla porzione di substrato di lega di zirconio della corazzatura e la riduzione della probabilità di una rottura per spaccatura nel substrato di lega di zirconio.

In aggiunta a minimizzare le sollecitazioni e la corrosione da sollecitazioni sul substrato, la camicia di lega diluita di zirconio è resistente all'ossidazione da vapore e da acqua calda nel caso in cui la corazzatura venga fratturata, mentre lo zirconio non legato si ossida rapidamente sotto queste condizioni. La lega diluita di zirconio mostra plasticità simile allo zirconio non legato e fornisce i suoi benefici, mentre anche fornisce una maggiore resistenza alla corrosione, specialmente all'ossidazione da acqua calda e vapore.

Una proprietà importante della corazzatura composta di questa invenzione è che i precedenti miglioramenti vengono ottenuti senza sostanziale addizionale penalità sui neutroni. Tale corazzatura è facilmente accettata in reattori nucleari dato che la corazzatura non avrebbe formazione di eutetici durante un incidente di perdita di refrigerante o durante un incidente implicante la caduta

di una sbarra di controllo nucleare. Inoltre, la corazzatura composta ha una molto piccola penalità di trasferimento di calore in quanto non c'è alcuna barriera termica al trasferimento di calore, come risulta nella situazione in cui un foglio o camicia separata viene introdotta nell'elemento di combustibile. Ancora, la corazzatura composta di questa invenzione è ispezionabile mediante convenzionali metodi di prova non distruttivi durante svariati stadi di fabbricazione e di funzionamento.

Come sarà evidente agli esperti nel ramo, varie modifiche e variazioni possono essere fatte all'invenzione qui descritta. Si intende perciò che l'invenzione venga considerata nel modo più ampio entro il suo spirito ed il suo campo.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Contenitore composto di corazzatura per reattori nucleari comprendente una porzione esterna di lega di zirconio formante un substrato ed una camicia di lega diluita di zirconio formata di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame unita metallurgicamente sulla superficie interna del substrato, dove detta camicia di lega di zirconio forma tra circa il 5 e circa il 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.
2. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,3% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.
3. Contenitore composto di camicia come rivendicato in rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.
4. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendica-

(GE-2501)

zione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,3% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

5. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1 nel quale la lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

6. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

7. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

8. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

9. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.



Ufficiale Rogante
Pietro Michelotti

IL MANDATARIO
dr. Giuliano Michelotti
c/o CGE - Via Bergognone, 27 - Milano

Giuliano Michelotti

(GE-2501)

BARRIERA DI LEGA DI ZIRCONIO AVENTE MIGLIORATA RESISTENZA ALLA
CORROSIONE

Riassunto della descrizione

Un elemento di combustibile nucleare da impiegare nel nocciolo di un reattore nucleare ha un contenitore composto di corazzatura avente un substrato ed una camicia di lega diluita di zirconio unita alla superficie interna del substrato. La camicia diluita di lega di zirconio forma da circa l'1 a circa il 20% dello spessore della corazzatura ed è formata da zirconio e da un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo, e rame. La camicia di lega diluita di zirconio scherma il substrato da impurezze o prodotti di fissione provenienti dal materiale di combustibile nucleare e protegge il substrato da corrosione sotto sforzo ed incrinature per sollecitazioni. La camicia di lega diluita di zirconio mostra maggiore resistenza alla corrosione, specialmente all'ossidazione per acqua calda o vapore rispetto allo zirconio non legato. Il materiale di substrato viene scelto tra convenzionali materiali di corazzatura e di preferenza è una lega di zirconio.

~~TESTO DELLA DESCRIZIONE~~

Campo dell'invenzione

Questa invenzione riguarda largamente un perfezionamento in elementi di

combustibile nucleare da impiegare nel nocciolo di reattori a fissione nucleare e, più particolarmente, un perfezionato elemento di combustibile nucleare avente un contenitore composito di corazzatura con una camicia metallica di lega diluita di zirconio consistente di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame unita alla superficie interna del substrato di corazzatura di lega di zirconio.

PREMESSE RELATIVE ALL'INVENZIONE

Vengono attualmente progettati, costruiti e fatti funzionare dei reattori nucleari nei quali il combustibile nucleare viene contenuto in elementi di combustibile che possono avere svariate forme geometriche come piastre, tubi o sbarre. Il materiale combustibile è di solito racchiuso in un contenitore o corazzatura resistente alla corrosione, non reattiva e conduttrice di calore. Gli elementi di combustibile vengono montati assieme in un reticolo a distanze fisse tra di loro in un canale o regione di scorrimento di refrigerante formante un complesso di combustibile, e un numero sufficiente di complessi di combustibile viene combinato per formare il complesso o nocciolo di reattore a fissione nucleare reagente a catena di una reazione di fissione autosostenuta. Il nocciolo, a sua volta, viene racchiuso in un contenitore di reattore attraverso il quale viene fatto passare del refrigerante.

La corazzatura serve a parecchi scopi e due scopi principali sono: primo, impedire contatto e reazioni chimiche tra il combustibile nucleare ed il refrigerante od il moderatore, se è presente un moderatore, o entrambi se sono presenti il refrigerante ed il moderatore; secondo, impedire ai prodotti radioattivi di fissione, alcuni dei quali sono dei gas, di essere liberati dal combustibile entro il refrigerante od il moderatore o entrambi, se sono presenti il refrige-

rante ed il moderatore. Comuni materiali di corazzatura sono acciaio inossidabile, alluminio e sue leghe, zirconio e sue leghe, niobio (colombio), certe leghe di magnesio ed altri. La rottura della corazzatura, cioè una perdita di tenuta stagna, può contaminare il refrigerante od il moderatore e gli associati sistemi con prodotti radioattivi a lunga vita fino ad un grado che interferisce con il funzionamento dell'impianto.

Sono stati incontrati degli inconvenienti nella fabbricazione e nel funzionamento di elementi di combustibile nucleare che impiegano certi metalli e leghe come materiale di corazzatura, a causa delle reazioni meccaniche o chimiche di questi materiali di corazzatura sotto certe circostanze. Lo zirconio e le sue leghe, sotto circostanze normali, produce delle eccellenti corazzature per combustibile nucleare poichè hanno basse sezioni di assorbimento di neutroni a temperature inferiori a circa 398°C (circa 750°F) sono robuste, duttili, estremamente stabili e relativamente non reattive in presenza di acqua demineralizzata o di vapore che vengono comunemente usati come refrigeranti e moderatori di reattore.

Tuttavia, le prestazioni degli elementi di combustibile hanno rivelato un inconveniente con la spaccatura fragile della corazzatura dovuta ad interazioni combinate tra il combustibile nucleare, il rivestimento ed i prodotti di fissione generati durante le reazioni nucleari di fissione. Si è scoperto che queste prestazioni indesiderabili sono favorite da sollecitazioni meccaniche localizzate dovute a differenza di dilatazione del combustibile e della corazzatura (le sollecitazioni nella corazzatura sono concentrate in corrispondenza di incrinature del combustibile nucleare). Dei prodotti di fissione corrosivi vengono liberati dal combustibile nucleare e sono presenti in corrispondenza dell'intersezione dell'incrinatura del combustibile con la superficie della co-

razzatura. Tali prodotti di fissione sono creati nel combustibile nucleare nella reazione di fissione a catena durante il funzionamento di un reattore nucleare. La sollecitazione localizzata viene esagerata dal forte attrito tra il combustibile e la corazzatura.

Entro i confini di un elemento di combustibile sigillato, si può generare idrogeno gassoso per la lenta reazione tra la corazzatura e l'acqua residua entro la medesima corazzatura. Questo idrogeno gassoso può formarsi fino a livelli che, sotto certe condizioni, può portare a idrurazione localizzata della corazzatura, con contemporaneo deterioramento locale delle proprietà meccaniche della medesima corazzatura. La corazzatura viene anche danneggiata da gas come ossigeno, azoto, monossido di carbonio e biossido di carbonio su una larga gamma di temperature. La corazzatura di zirconio di un elemento di combustibile nucleare è esposta a una o più dei gas sopra elencati e ai prodotti di fissione durante l'irradiazione in un reattore nucleare e questo capita nonostante il fatto che questi gas possono non essere presenti nel refrigerante o nel moderatore del reattore ed inoltre possono essere stati esclusi il più possibile dall'atmosfera ambientale durante la fabbricazione della corazzatura e dell'elemento di combustibile. Delle composizioni refrattarie e ceramiche sinterizzate, come biossido di uranio ed altre composizioni usate come combustibile nucleare, liberano delle quantità misurabili dei sopracitati gas per riscaldamento, come durante la fabbricazione degli elementi combustibili ed inoltre liberano dei prodotti di fissione durante l'irradiazione. Delle composizioni refrattarie e ceramiche in particelle, come polvere di biossido di uranio ed altre polveri usate come combustibile nucleare, sono note per liberare delle quantità anche maggiori dei sopracitati gas durante l'irradiazione. Questi gas liberati sono capaci di reagire

con la corazzatura di zirconio contenente il combustibile nucleare.

Perciò, alla luce di quanto precede, si è trovato desiderabile minimizzare l'attacco della corazzatura da parte di acqua, vapore di acqua ed altri gas, specialmente idrogeno, che sono reattivi con la corazzatura, dall'interno dell'elemento di combustibile per tutto il tempo in cui l'elemento di combustibile viene usato nel funzionamento di centrali nucleari. Una tale soluzione è stata di trovare dei materiali che reagiscano chimicamente in modo rapido con l'acqua, il vapore d'acqua ed altri gas allo scopo di eliminarli dall'interno della corazzatura. Tali materiali sono chiamati assorbitori (getter).

Un'altra soluzione è stata di rivestire il materiale combustibile nucleare con uno di una varietà di materiali per impedire all'umidità di venire in contatto con il materiale combustibile nucleare. Il rivestimento del materiale combustibile nucleare introduce dei problemi di affidabilità, in quanto è difficile ottenere dei rivestimenti uniformi esenti da difetti. Inoltre, il deterioramento del rivestimento può introdurre dei problemi con le prestazioni a lunga vita del materiale combustibile nucleare.

Il documento GEAP-4555, datato Febbraio 1964, descrive una corazzatura composta di lega di zirconio con una camicia interna di acciaio inossidabile unita metallurgicamente alla lega di zirconio e la corazzatura composita viene fabbricata per estrusione di una billetta cava della lega di zirconio avente una camicia interna di acciaio inossidabile. Questa corazzatura ha l'inconveniente che l'acciaio inossidabile sviluppa delle fasi fragili e lo strato di acciaio inossidabile introduce una penalità di assorbimento di neutroni tra circa 10 e 15 volte la penalità di una lega di zirconio del medesimo spessore.

Il brevetto U.S.A. No. 3.502.549 descrive un metodo per proteggere lo

(GE-2501)

zirconio e le sue leghe mediante deposizione elettrolitica di cromo per fornire un materiale composito utile nei reattori nucleari. Un metodo per deposizione elettrolitica di rame su superfici di Zircaloy-2 e successivo trattamento termico allo scopo di ottenere una diffusione superficiale del metallo depositato elettroliticamente viene presentato in "Energia Nucleare", volume 11, No. 9 (Settembre 1964) da pagina 505 a pagina 508. In "Stabilità e compatibilità di barriere di idrogeno applicate a leghe di zirconio", di F. Brossa ed altri (European Atomic Energy Community, Joint Nuclear Research Center; EUR 4098e, 1969), vengono descritti dei metodi di deposizione di differenti rivestimenti e la loro efficacia come barriere contro la diffusione di idrogeno, dove un rivestimento di Al-Si viene ritenuta la barriera più promettente contro la diffusione di idrogeno. Dei metodi per placcare elettroliticamente nichel su zirconio e su leghe di zirconio e stagno e per trattare termicamente queste leghe allo scopo di produrre delle unioni per lega e diffusione vengono descritti in "Elettroplaccatura su zirconio e su zirconio-stagno" di W. C. Schickner ed altri (BMI-757, Technical Information Service, 1952).

Il brevetto U.S.A. No. 3.625.821 presenta un elemento di combustibile per reattore nucleare avente un tubo di corazzatura di combustibile, dove la superficie interna del tubo viene rivestita con un metallo a bassa sezione di cattura di neutroni, come nichel, ed avente delle particelle finemente disperse di un veleno bruciabile disposte nel medesimo. Il "Rapporto sui progressi del programma di sviluppo di reattore" dell'Agosto 1973 (ANL-RDP-19) descrive una disposizione di un assorbitore chimico formato da uno strato sacrificabile di cromo sulla superficie interna di una corazzatura di acciaio inossidabile.

Un'altra soluzione è stata di introdurre una barriera tra il materiale

combustibile nucleare e la corazzatura che contiene il materiale combustibile nucleare, come descritto nel brevetto U.S.A. No. 3.230.150 (foglio di rame), nella domanda di brevetto tedesca pubblicata DAS 1.238.115 (strato di titanio), nel brevetto U.S.A. No. 3.212.988 (foglio di zirconio, di alluminio o di beriglio), nel brevetto U.S.A. No. 3.018.238 (barriera di carbonio cristallino tra l' UO_2 e la corazzatura di lega di zirconio) ed il brevetto U.S.A. No. 3.088.893 (foglio di acciaio inossidabile). Benchè il concetto di barriera si dimostri promettente, alcuni dei precedenti riferimenti implicano dei materiali incompatibili con il combustibile nucleare (per esempio il carbonio si può combinare con ossigeno proveniente dal combustibile nucleare) o con il rivestimento (per esempio il rame e gli altri metalli possono reagire con la corazzatura, alterando le proprietà della medesima corazzatura), o con la reazione di fissione nucleare (per esempio, agendo come assorbitori di neutroni). Nessuno dei riferimenti elencati descrive delle soluzioni al problema di interazioni chimiche-meccaniche localizzate tra il combustibile nucleare e la corazzatura.

Ulteriori soluzioni al concetto di barriera vengono descritte nel brevetto U.S.A. No. 3.969.186 (metalli refrattari come molibdeno, tungsteno, renio, niobio e loro leghe nella forma di un tubo o foglio a strati singoli o multipli o di un rivestimento sulla superficie interna della corazzatura) e nel brevetto U.S.A. No. 3.925.151 (camicia di zirconio, di niobio o di loro leghe tra il combustibile nucleare e la corazzatura con un rivestimento di materiale fortemente lubrificante tra la camicia e la corazzatura).

Il brevetto U.S.A. No. 4.045.288 descrive una corazzatura composta di un substrato di lega di zirconio con una barriera metallica unita metallurgicamente

te al substrato ed uno strato interno di lega di zirconio unito metallurgicamente alla barriera metallica.

La barriera viene scelta da un gruppo comprendente niobio, alluminio, rame, nichel, acciaio inossidabile e ferro. La barriera metallica sottostante riduce la corrosione dovuta ai prodotti di fissione ed ai gas corrosivi, ma è soggetta ad incrinatura per corrosione sotto sforzo e ad infragilimento per azione tra liquido e metallo.

Il brevetto U.S.A No. 4.200.492 descrive una corazzatura composta di un substrato di lega di zirconio con una camicia di spugna di zirconio. La camicia tenera di zirconio minimizza le sollecitazioni localizzate e riduce l'incrinatura per corrosione sotto sforzo e l'infragilimento tra metallo e liquido, ma è soggetta a perdite per levigatura e simili durante la fabbricazione ed a causa dell'ossidazione. Inoltre, se si formasse una frattura nella corazzatura, consentendo ad acqua o vapore di entrare nella sbarra di combustibile, la camicia di zirconio tende ad ossidarsi rapidamente.

Perciò, è rimasto desiderabile sviluppare degli elementi di combustibile nucleare che minimizzino i problemi sopra trattati.

DESCRIZIONE SOMMARIA DELL'INVENZIONE

Un elemento di combustibile nucleare particolarmente efficace da impiegare nel nocciolo di un reattore nucleare ha una corazzatura composta avente una camicia metallica di lega diluita di zirconio legata metallurgicamente alla superficie interna del substrato. La lega diluita di zirconio comprende zirconio ed un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, dove la quantità di ferro legato con lo zirconio varia tra circa lo 0,2% e circa lo 0,3% in peso; la quantità di cromo è tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in

peso; la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15% e circa lo 0,3% in peso e dove il rapporto dei pesi del ferro rispetto al cromo è nella gamma da circa 1:1 a circa 4:1 e dove la quantità di rame è tra circa lo 0,02% e circa lo 0,2% in peso.

Il substrato della corazzatura è completamente inalterato nel progetto e nel funzionamento rispetto alla tecnica anteriore per un reattore nucleare e viene scelto tra i convenzionali materiali di corazzatura, come leghe di zirconio. Un substrato di corazzatura di lega di zirconio ha un contenuto più alto di lega della camicia di lega diluita di zirconio. La camicia di lega diluita di zirconio forma uno schermo continuo tra il substrato e il materiale combustibile nucleare contenuto nella corazzatura, ed anche schermo la lega di zirconio od altra corazzatura di substrato dai prodotti e dai gas di fissione.

La camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore della corazzatura. La camicia rimane tenera, rispetto al substrato, durante l'irradiazione e minimizza le sollecitazioni localizzate entro l'elemento di combustibile nucleare, servendo perciò per proteggere la corazzatura da incrinature per corrosione sotto sforzo o infragilimento tra metallo e liquido. La camicia di lega diluita di zirconio difende il substrato da reazioni con le impurezze volatili o i prodotti di fissione presenti entro l'elemento di combustibile nucleare e, a questo modo, serve per proteggere il substrato di corazzatura dall'attacco da parte delle impurezze o dei prodotti di fissione volatili. Questa invenzione ha il pregio straordinario che il substrato della corazzatura è protetto dall'incrinatura per corrosione sotto sforzo e dall'infragilimento tra metallo e liquido oltre che dal contatto con i prodotti di fissione, i gas corrosivi, ecc., dalla camicia di lega diluita di zirconio e la camicia

non introduce apprezzabili penalità di cattura di neutroni, trasferimento di calore o problemi di incompatibilità tra combustibile e camicia. In aggiunta, la camicia fornisce una resistenza superiore all'ossidazione da vapore o da acqua calda rispetto allo zirconio non legato nel caso di una frattura nella corazzatura.

DESCRIZIONE DEI DISEGNI

I precedenti ed altri scopi di questa invenzione diventeranno evidenti agli esperti nel ramo dalla lettura della seguente descrizione *e delle rivendicazioni qui in fondo* con riferimento agli allegati disegni descritti qui avanti.

La FIGURA 1 è una vista in sezione parzialmente asportata di un complesso di combustibile nucleare contenente degli elementi di combustibile nucleare costruiti secondo gli insegnamenti di questa invenzione;

la FIGURA 2 è una vista ingrandita in sezione trasversa dell'elemento di combustibile nucleare di FIGURA 2 illustrante gli insegnamenti di questa invenzione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Facendo ora riferimento più particolarmente alla FIGURA 1 viene mostrata una vista in sezione parzialmente asportata di un complesso 10 di combustibile nucleare. Questo complesso di combustibile 10 consiste di un canale tubolare di scorrimento 11 di sezione generalmente quadrata munito al suo estremo superiore di una maniglia di sollevamento 12 e al suo estremo inferiore di un pezzo di naso (non mostrato per il fatto che la zona inferiore del complesso 10 viene omessa). L'estremo superiore del canale 11 è aperto in corrispondenza dell'uscita 13 e l'estremo inferiore del pezzo di naso è munito di aperture per lo scorrimento di refrigerante. Un complesso di elementi o sbarre di combustibile 14 è racchiu-

so nel canale 11 e sostenuto nel medesimo mediante una piastra estrema superiore 15 ed una piastra estrema inferiore (non mostrata per il fatto che la zona inferiore viene omessa). Il refrigerante liquido di solito entra attraverso le aperture nell'estremo inferiore del pezzo di naso, passa verso l'alto attorno agli elementi di combustibile 14 e si scarica attraverso l'uscita superiore 13 ad alta temperatura in condizione parzialmente vaporizzata per i reattori ad acqua bollente o in condizione non vaporizzata per i reattori ad acqua pressurizzata.

Gli elementi o sbarre 14 di combustibile nucleare sono sigillati ai loro estremi mediante dei tappi estremi 18 saldati alla corazzatura 17, che possono contenere delle colonnette 19 per facilitare il montaggio della sbarra di combustibile nel complesso. Uno spazio vuoto o camera 20 viene formato ad un estremo dell'elemento per consentire una dilatazione longitudinale del materiale combustibile e l'accumulo dei gas liberati dal materiale combustibile. Un mezzo di ritegno 24 del materiale combustibile nucleare nella forma di un elemento elicoidale viene posizionato entro lo spazio 20 per fornire una limitazione contro il movimento assiale della colonna di pastiglie, specialmente durante il maneggio ed il trasporto dell'elemento di combustibile.

L'elemento di combustibile è previsto per fornire un eccellente contatto termico tra la corazzatura ed il materiale combustibile, un minimo di assorbimento parassita di neutroni ed una resistenza all'ingobbamento e alle vibrazioni che viene provocato occasionalmente dallo scorrimento di refrigerante ad alta velocità.

Un elemento o sbarra 14 di combustibile nucleare costruito secondo gli insegnamenti di questa invenzione viene mostrato in sezione parziale di FIGURA 1. L'elemento di combustibile contiene un nucleo o porzione cilindrica centrale

di materiale combustibile nucleare 16, qui mostrato come una pluralità di pastiglie di combustibile di materiale fissionabile e/o fertile posizionate entro una corazzatura o contenitore strutturale 17. In alcuni casi, le pastiglie di combustibile possono essere di forme svariate, come pastiglie cilindriche o sfere e, in altri casi si possono usare differenti forme di combustibile, come combustibile in particelle. La forma fisica del combustibile non è importante per questa invenzione. Svariati materiali combustibili nucleari possono essere usati, comprendenti composti di uranio, composti di plutonio, composti di torio e loro miscele. Un combustibile preferito è biossido di uranio od una miscela comprendente biossido di uranio e biossido di plutonio.

Considerando ora la FIGURA 2, il materiale combustibile nucleare 16 formante il nucleo centrale dell'elemento di combustibile 14 è circondato da una corazzatura 17 che, in questa invenzione, è anche chiamata contenitore composto di corazzatura. Il contenitore composto di corazzatura contiene il nucleo fissionabile in modo da avere un gioco 23 tra il nucleo e la corazzatura durante l'uso in un reattore nucleare. Il contenitore composito di corazzatura ha un substrato esterno 21 scelto tra convenzionali materiali di corazzatura, come acciaio inossidabile e leghe di zirconio e, in una realizzazione preferita di questa invenzione, il substrato è una lega di zirconio come Zircaloy-2.

Il substrato 21 ha metallurgicamente legata sulla sua circonferenza interna una camicia 22 di lega diluita di zirconio in modo che la camicia di lega diluita di zirconio forma uno schermo del substrato rispetto al materiale combustibile nucleare 16 entro la corazzatura composta. La camicia di lega diluita di zirconio forma di preferenza da circa l'1 a circa il 20% dello spessore della corazzatura. Una camicia di lega diluita di zirconio formante meno di circa l'1% dello spesse

re della corazzatura sarebbe difficile da ottenere in produzioni commerciali e una camicia di lega diluita di zirconio formante più del 20% dello spessore della corazzatura non fornisce vantaggi addizionali per lo spessore aggiunto. Inoltre, una camicia con più del 20% dello spessore della corazzatura significa una concomitante riduzione di spessore del substrato e possibili indebolimenti della corazzatura.

La lega diluita di zirconio è formata da zirconio e da un'aggiunta di lega scelta dal gruppo consistente di: ferro, cromo, ferro più cromo e rame. Come qui usata, lega diluita di zirconio significa una lega di zirconio con un contenuto di lega sufficientemente basso per mostrare maggiore duttilità e maggiore deformabilità di quanto non faccia il materiale di substrato sotto condizioni equivalenti di sollecitazione.

La quantità di ferro legato con lo zirconio è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,3% in peso e di preferenza tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso.

Il cromo è nella gamma tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in peso e di preferenza tra circa lo 0,15% e circa lo 0,25% in peso.

Si può introdurre ferro più cromo in modo che la quantità totale di entrambi i componenti è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso e, di preferenza, tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso e dove il rapporto dei pesi del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1 e di preferenza circa 2:1.

Il rame viene usato nella quantità tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso e, di preferenza, tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso.

La camicia di lega diluita di zirconio scherma il substrato dalle impurezze gassose e dai prodotti di fissione e protegge la zona di substrato della corazzatura dal contatto e dalla reazione con tali impurezze e prodotti di fissione

ed inoltre impedisce la formazione di sollecitazioni localizzate.

L'aggiunta allo zirconio di piccole quantità di un metallo scelto dal gruppo di ferro, cromo, ferro più cromo e rame migliora la resistenza alla corrosione, specialmente la resistenza all'ossidazione da acqua calda o vapore se l'aggiunta è entro la gamma stabilita per quel metallo. Il limite inferiore della quantità di ciascun metallo legato con lo zirconio fornisce una quantità sufficiente di quel metallo per migliorare significativamente la resistenza alla corrosione rispetto allo zirconio non legato.

Il limite superiore della quantità di ciascun metallo legato con lo zirconio viene generalmente stabilito in corrispondenza della quantità massima di metallo che migliora significativamente la resistenza alla corrosione rispetto alla spugna di zirconio. Aggiunte di metallo superanti il limite superiore mancano di migliorare significativamente le proprietà di resistenza alla corrosione dello zirconio e possono avere un effetto dannoso nel ridurre la cedevolezza e la duttilità della camicia. Le aggiunte di ciascun metallo allo zirconio che impartiscono i massimi miglioramenti nella resistenza alla corrosione sono indicate come le gamme preferite.

Il ferro, il cromo ed il rame sono modestamente solubili nello zirconio. Delle leghe diluite di zirconio contenenti uno o più di questi metalli possono essere trattate a caldo per fornire un materiale con una fine dispersione di particelle intermetalliche che sono nobili rispetto alla matrice di zirconio. Per il fatto che i costituenti della lega siano modestamente solubili, capita un modesto indurimento per soluzione solida dello zirconio. L'effetto di indurimento è sufficientemente basso per mantenere la richiesta cedevolezza per la camicia di lega diluita di zirconio allo scopo di impedire o mitigare la rottura

del combustibile per interazione tra pastiglie e corazzatura.

La camicia di lega diluita di zirconio nella corazzatura composita resiste all'indurimento per irradiazione relativo alla lega Zircaloy od ad altre convenzionali leghe di zirconio e questo consente alla camicia di lega diluita di zirconio, dopo prolungata irradiazione, di mantenere le desiderate proprietà strutturali, come la resistenza allo snervamento e la durezza a livelli considerevolmente inferiori rispetto a quelli delle convenzionali leghe di zirconio. In effetti, la camicia di lega diluita di zirconio non si indurisce più delle convenzionali leghe di zirconio quando è sottoposta ad irradiazione e questo, assieme con la sua resistenza allo snervamento inizialmente bassa, consente alla camicia di lega diluita di zirconio di deformarsi plasticamente e di alleviare le sollecitazioni indotte delle pastiglie nell'elemento di combustibile che possono saltar fuori, per esempio, per rigonfiamento delle pastiglie di combustibile nucleare a temperature di funzionamento del reattore (tra 300 e 350°C) in modo che la pastiglia viene in contatto con la corazzatura.

Una camicia di lega diluita di zirconio comprendente zirconio e un metallo scelto dal gruppo formato da ferro, cromo, ferro più cromo e rame e di preferenza tra circa il 5 ed il 15% di spessore della corazzatura legata ad un convenzionale substrato di lega di zirconio, fornisce una riduzione delle sollecitazioni sufficiente ad impedire o mitigare le rotture nella corazzatura composta.

La purezza dello zirconio metallico che viene legato con ferro, cromo e ferro più cromo o rame è importante e serve ad impartire speciali proprietà alla camicia di lega diluita di zirconio. In generale ci sono meno di 5000 parti per milione di impurezze nello zirconio metallico. Di questo l'ossigeno dovrebbe essere il basso possibile, ma può variare fino a circa 1000 parti per

milione.

La corazzatura composta dell'elemento di combustibile nucleare di questa invenzione ha una camicia di lega diluita di zirconio unita metallurgicamente al substrato. L'esame metallografico mostra che c'è una sufficiente diffusione incrociata tra il substrato e la camicia di lega diluita di zirconio per formare dei legami metallurgici, ma insufficiente diffusione incrociata per legare in modo significativo il substrato con la medesima camicia di lega diluita di zirconio.

Tra le convenzionali leghe di zirconio che servono come opportuni substrati ci sono Zircaloy-2 e Zircaloy-4. La lega Zircaloy-2 ha, in peso, circa l'1,5% di stagno, lo 0,12% di ferro, lo 0,09% di cromo e lo 0,005% di nichel e viene largamente impiegata in reattori raffreddati ad acqua. La lega Zircaloy-4 ha meno nichel della lega Zircaloy-2, ma contiene un poco più di ferro della lega Zircaloy-2. La corazzatura composta usata negli elementi di combustibile nucleare di questa invenzione può essere fabbricata mediante uno qualsiasi dei seguenti metodi.

In un metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene sottoposto ad unione esplosiva del tubo alla billetta. La composizione viene estrusa usando una convenzionale estrusione di guisci tubolari ad alte temperature da circa 538 a 760°C (da circa 1000 a 1400°F). Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubi fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni di corazzatura. Lo spessore relativo di parete della billetta cava ed il tubo di camicia di lega diluita di zirconio vengono scelti per dare i

desiderati rapporti di spessore nel tubo di corazzatura finito.

In un altro metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene sottoposto ad una fase di riscaldamento (come a 750°C per 8 ore) sotto sollecitazioni di compressione per assicurare un buon contatto fra i metalli e un'unione per diffusione tra il tubo e la billetta. La composizione unita per diffusione viene estrusa usando una convenzionale estrusione di gusci tubolari, come descritto sopra nel paragrafo immediatamente precedente. Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubi fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni della corazzatura.

In ancora un altro metodo, un tubo di materiale di camicia di lega diluita di zirconio viene introdotto in una billetta cava del materiale scelto per essere il substrato e quindi il complesso viene estruso usando una convenzionale estrusione di guscio tubolare come sopra descritto. Quindi la composizione estrusa viene sottoposta ad un procedimento comprendente una convenzionale riduzione di tubo fino a che vengono ottenute le desiderate dimensioni della corazzatura. I precedenti procedimenti per fabbricare la corazzatura composta di questa invenzione danno delle economie rispetto agli altri procedimenti usati nel fabbricare corazzature, come elettroplaccatura o deposizione da vapori. Un elemento di combustibile nucleare può essere forgiato facendo un contenitore composito di corazzatura che sia aperto ad un estremo, dove il contenitore composito ha un substrato e una camicia interna di lega diluita di zirconio consistente di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, unita metallurgicamente alla superficie interna del substrato, riempiendo

il contenitore composito di corazzatura con materiale combustibile nucleare e lasciando una cavità in corrispondenza dell'estremo aperto, inserendo un mezzo di ritegno del materiale combustibile nucleare nella cavità, applicando una chiusura all'estremo aperto del contenitore che lascia la cavità in comunicazione con il combustibile nucleare e quindi unendo l'estremo del contenitore di corazzatura a detta chiusura per formare una tenuta ermetica tra i medesimi.

La presente invenzione offre parecchi vantaggi favorendo una lunga vita di funzionamento per un elemento di combustibile nucleare, compresa la riduzione dell'interazione chimica della corazzatura, la minimizzazione delle sollecitazioni localizzate sulla porzione di substrato di lega di zirconio della corazzatura, la minimizzazione della corrosione da sollecitazione sulla porzione di substrato di lega di zirconio della corazzatura e la riduzione della probabilità di una rottura per spaccatura nel substrato di lega di zirconio.

In aggiunta a minimizzare le sollecitazioni e la corrosione da sollecitazioni sul substrato, la camicia di lega diluita di zirconio è resistente all'ossidazione da vapore e da acqua calda nel caso in cui la corazzatura venga fratturata, mentre lo zirconio non legato si ossida rapidamente sotto queste condizioni. La lega diluita di zirconio mostra plasticità simile allo zirconio non legato e fornisce i suoi benefici, mentre anche fornisce una maggiore resistenza alla corrosione, specialmente all'ossidazione da acqua calda e vapore.

Una proprietà importante della corazzatura composta di questa invenzione è che i precedenti miglioramenti vengono ottenuti senza sostanziale addizionale penalità sui neutroni. Tale corazzatura è facilmente accettata in reattori nucleari dato che la corazzatura non avrebbe formazione di eutetici durante un incidente di perdita di refrigerante o durante un incidente implicante la caduta

(GE-2501)

di una sbarra di controllo nucleare. Inoltre, la corazzatura composta ha una molto piccola penalità di trasferimento di calore in quanto non c'è alcuna barriera termica al trasferimento di calore, come risulta nella situazione in cui un foglio o camicia separata viene introdotta nell'elemento di combustibile. Ancora, la corazzatura composta di questa invenzione è ispezionabile mediante convenzionali metodi di prova non distruttivi durante svariati stadi di fabbricazione e di funzionamento.

Come sarà evidente agli esperti nel ramo, varie modifiche e variazioni possono essere fatte all'invenzione quidescritta. Si intende perciò che l'invenzione venga considerata nel modo più ampio entro il suo spirito ed il suo campo come esposti nelle allegate rivendicazioni.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Elemento di combustibile nucleare comprendente:

un nucleo centrale di un corpo di materiale combustibile nucleare scelto dal gruppo consistente di composti di uranio, di plutonio, di torio e di loro miscele;

un contenitore composto allungato di corazzatura racchiudente detto nucleo, contenente una porzione esterna formante un substrato ed una camicia di lega diluita di zirconio formata da zirconio e da un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, di cromo, di ferro più cromo e di rame, unita metallurgicamente alla superficie interna del substrato, dove detta camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

2. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,3% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

3. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

4. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

5. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

6. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

7. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 6 nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è circa 2:1.

8. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo e nel quale la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

9. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 8 nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è circa 2:1.

10. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo

(GE-2501)

3. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

4. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05% e circa lo 0,3% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

5. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

6. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

7. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 6 nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è circa 2:1.

8. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo e nel quale la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

9. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 8 nel quale il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è circa 2:1.

10. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo

0,2% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

11. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

12. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa il 5 e circa il 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

13. Contenitore composto di corazzatura per reattori nucleari comprendente una porzione esterna di lega di zirconio formante un substrato ed una camicia di lega diluita di zirconio formata di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, unita metallurgicamente sulla superficie interna del substrato, dove detta camicia di lega di zirconio forma tra circa il 5 e circa il 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

14. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,3% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

15. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

16. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa 0,3% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

17. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15

e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

18. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso dove il resto è cromo e dove il rapporto in peso di ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

19. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

20. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

21. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 13, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

22. Contenitore composto cavo di corazzatura comprendente una porzione esterna formata di lega di zirconio che forma un substrato e una camicia continua di lega diluita di zirconio formata da zirconio e da un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, nella gamma tra circa lo 0,2 e circa 0,3% in peso, di cromo nella gamma tra circa 0,05 e circa lo 0,3% in peso, di ferro più cromo nella gamma tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1 e di rame nella gamma tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso.

23. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

24. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

25. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo e nel quale la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio.

26. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

27. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

28. Contenitore composto di corazzatura come rivendicato in rivendicazione 22 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio forma tra circa il 5 ed 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

29. In un contenitore cavo composto di corazzatura per combustibile nucleare da impiegare in un reattore nucleare comprendente un substrato esterno di lega di zirconio ed una camicia interna unita metallurgicamente al substrato di lega di zirconio, il perfezionamento comprendente la formazione della camicia di una lega diluita di zirconio consistente essenzialmente di zirconio e di un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame.

30. Contenitore composto di rivestimento, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,3% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

31. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

32. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,3% di cromo, dove il resto è zirconio.

33. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

34. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso di ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

35. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29 nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso del ferro rispetto al cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

36. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

(GE-2501)

37. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

38. Contenitore composto di corazzatura, come esposto in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio ha uno spessore nella gamma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

39. Contenitore composto di corazzatura, come rivendicato in rivendicazione 29, nel quale la camicia di lega diluita di zirconio ha uno spessore nella gamma da circa il 5 a circa il 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

40. Elemento di combustibile nucleare comprendente:

un nucleo centrale di un corpo di materiale combustibile nucleare scelto dal gruppo consistente di composti di uranio, di plutonio, di torio e di loro miscele;

un contenitore composto allungato di corazzatura racchiudente detto nucleo e contenente una porzione esterna di lega di zirconio formante un substrato ed una camicia di lega di zirconio, avente un più basso contenuto di lega del substrato, formata da zirconio e da un metallo scelto dal gruppo consistente di ferro, cromo, ferro più cromo e rame, unita metallurgicamente sulla superficie interna del substrato, dove detta camicia di lega di zirconio forma tra circa l'1 e circa il 20% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.

41. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,3% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

(GE-2501)

42. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso di ferro, dove il resto è zirconio.

43. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40 nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,3% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

44. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,15 e circa lo 0,25% in peso di cromo, dove il resto è zirconio.

45. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,15 e circa lo 0,3% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso di ferro rispetto a cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

46. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 45, nel quale il rapporto in peso di ferro rispetto a cromo è di circa 2:1.

47. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 1, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende ferro e cromo, dove la quantità totale di ferro più cromo è tra circa lo 0,2 e circa lo 0,25% in peso, dove il resto è zirconio e dove il rapporto in peso di ferro rispetto a cromo è tra circa 1:1 e circa 4:1.

48. Elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 47, nel quale il rapporto in peso di ferro rispetto a cromo è di circa 2:1.

49. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40 nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,02 e circa lo 0,2% in

(GE-2501)

peso di rame, dove il resto è zirconio.

50. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio comprende tra circa lo 0,05 e circa lo 0,15% in peso di rame, dove il resto è zirconio.

51. L'elemento di combustibile nucleare di rivendicazione 40, nel quale la camicia di lega di zirconio forma tra circa il 5 e circa il 15% dello spessore del contenitore composto di corazzatura.



24877A/82

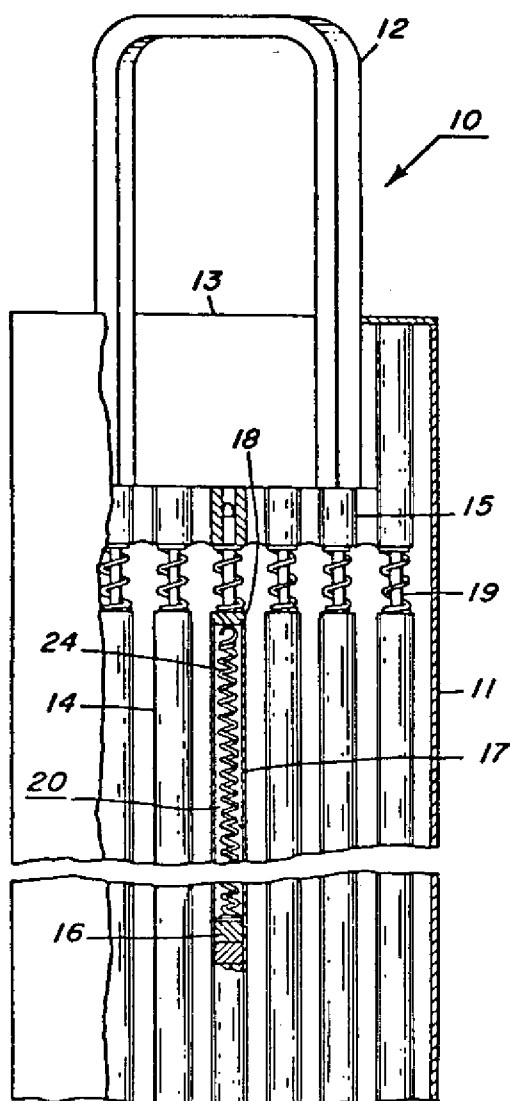


Fig. 1

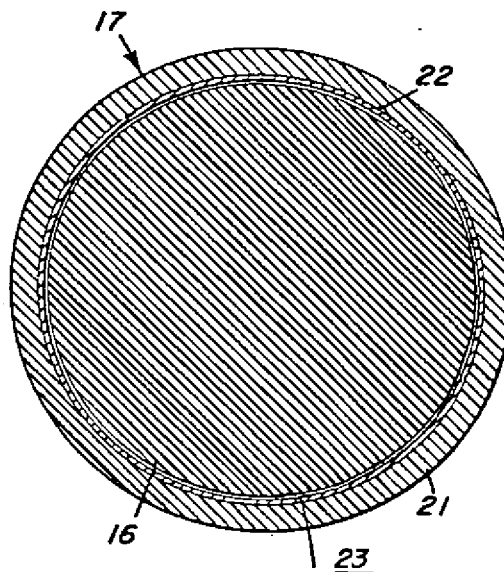
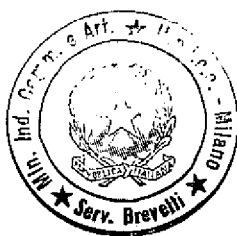


Fig. 2



l'Ufficiale Rogante
Eletto Massimino

[Handwritten signature]

IL MANDATARIO

dr. Giuliano Michelotti

c/o CGE - Via Bergognone, 27 - Milano

Giuliano Michelotti