



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 330 614**

(51) Int. Cl.:
G21C 3/07 (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01916011 .8**
(96) Fecha de presentación : **20.03.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1275116**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

(54) Título: **Procedimiento de producción de un componente que incluye una aleación de zirconio.**

(30) Prioridad: **20.03.2000 SE 2000100919**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2009

(73) Titular/es: **Westinghouse Electric Sweden AB.**
721 63 Västerås, SE

(72) Inventor/es: **Hultquist, Gunnar;**
Limbäck, Magnus y
Wikmark, Gunnar

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 330 614 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 de producción de un componente que incluye una aleación de zirconio.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un componente que comprende una aleación de circonio y que presenta una superficie en la cual se forma una capa de óxido protectora contra la corrosión, la cual comprende óxido de circonio, y en el que el componente está previsto para estar situado en un entorno oxidante y
10 la que se define en el preámbulo de la reivindicación 1 (ver US nº 5.475.723). El documento GB 896.569 da a conocer una aleación de Zr que comprende Pd para un reactor nuclear.

En una planta nuclear, el núcleo del reactor comprende diversos conjuntos de combustible, que comprenden una
15 placa superior y una placa inferior con diversos elementos tubulares alargados, colocados de forma paralela, que se extienden entre la placa superior y la placa inferior y diversos espaciadores distribuidos axialmente a lo largo de los elementos tubulares alargados y conectados con los mismos. El conjunto de combustible también comprende un gran número de barras de combustible que se mantienen en su lugar mediante los espaciadores situados entre la placa superior y la placa inferior según un patrón específico y a distancias específicas uno de otro y respecto a los elementos
20 tubulares alargados. Cada barra de combustible contiene combustible nuclear encerrado en un tubo de revestimiento. Cuando la planta nuclear se encuentra operativa, el núcleo del reactor se refrigera con la ayuda de un medio refrigerante bombeado hacia arriba a través del núcleo del reactor.

Los componentes de las plantas nucleares se encuentran sometidos con frecuencia a ataques causados por la hidratación y la oxidación, por lo cual puede resultar interesante depositar un revestimiento sobre a superficie de los
25 componentes para protegerlos. Los tubos de revestimiento para combustible nuclear son un ejemplo de tales componentes. Un ataque en un tubo de revestimiento para combustible nuclear significa, en el peor caso posible, que se produce un daño que se extiende a través de todo el espesor del tubo de revestimiento, de tal modo que el combustible nuclear radioactivo del interior del tubo de revestimiento se filtra en el agua de refrigeración del reactor. Esto puede
30 ser causado tanto por defectos primarios como secundarios del tubo de revestimiento.

Los defectos primarios se producen por los ataques sobre la superficie externa del tubo de revestimiento y son causados principalmente por el desgaste debido a objetos externos. Un defecto primario que se extiende a través de todo el espesor del tubo de revestimiento significa que el agua, el vapor o la combinación de ambos flujos se introducen
35 a través del defecto, de tal modo que la zona entre el combustible y la superficie interior del tubo de revestimiento se llena de agua, de vapor o de la combinación de ambos. La presencia de agua, vapor o la combinación de ambos en esta zona significa que el tubo de revestimiento se encuentra en peligro de sufrir daños por ataques en el interior del tubo. Con frecuencia este ataque es producido por la hidratación. Un defecto de esta clase se denomina defecto secundario y sólo puede producirse después de que haya tenido lugar un defecto primario. Tanto el defecto primario como el
40 secundario que se extienden a través de todo el espesor del tubo de revestimiento significan que el combustible nuclear contenido en el tubo de revestimiento, y por lo tanto radioactividad, se filtra en el agua de refrigeración del reactor. Los defectos secundarios pueden producirse a distancias relativamente alejadas de los defectos primarios y normalmente, presentan la forma de largas grietas o roturas transversales que significan que existe un tipo de defecto grave.

En materiales para tubos de revestimiento que recubren el combustible nuclear en reactores se utiliza con frecuencia el circonio por su baja capacidad de absorción de neutrones y su buena resistencia a la corrosión. Para mejorar las propiedades mecánicas del material e incrementar la resistencia a la corrosión, el material de revestimiento se alea, por ejemplo con estaño, con un porcentaje en peso y con contenidos inferiores de hierro, níquel y cromo. El contenido total de materiales de aleación puede ser de algún porcentaje en peso. Durante el funcionamiento, el agua de refrigeración
50 reacciona con el tubo de revestimiento y forma óxido de circonio, liberando hidrógeno. El óxido de circonio es relativamente resistente a la corrosión. En un entorno oxidante, esto depende de que la capa de óxido formada pueda resistir ataques posteriores. La eficacia con la que la capa de óxido puede resistir ataques posteriores viene determinada, en la mayoría de los casos, por el transporte de oxígeno e hidrógeno en el óxido. El hidrógeno puede reaccionar con el material de revestimiento y formar hidruro de circonio, lo cual puede conducir a la formación de grandes grietas en el
55 material de revestimiento. No obstante, debe tenerse en cuenta que en la aleación podrían existir pequeñas cantidades de contaminante, entre los cuales se menciona normalmente el hidrógeno. Un contenido corriente de hidrógeno es aproximadamente 10 ppm en peso.

Este hidrógeno se considera como un contaminante basándose en parte en el conocimiento de la fisuración cáustica
60 de un metal a través de la absorción de grandes cantidades de hidrógeno. Fisuración cáustica por hidrógeno significa que el metal se agrieta con mayor facilidad durante la tensión mecánica. Puede producirse fisuración cáustica por hidrógeno si el metal se calienta en un entorno rico en hidrógeno o si se forma hidrógeno en la superficie del metal, por ejemplo en conexión con corrosión, tratamiento desoxidante y tratamiento electroquímico de la superficie.

La eficacia con la que la capa de óxido puede resistir ataques posteriores también depende de la presencia de poros microscópicos, cavidades y grietas en la capa de óxido. Una capa de óxido que sólo crece en la zona interfacial entre la capa de óxido y el gas/líquido circundante por medio del transporte de metal a través de la capa de óxido tiende a presentar una mala adherencia al sustrato metálico. Además, una capa de óxido que sólo crece en la zona

interfacial entre el sustrato metálico y la capa de óxido tiende a formar grietas en la zona interfacial en dirección al gas/líquido circundante. Un requisito previo para que los poros, las cavidades y las grietas puedan desaparecer durante el crecimiento de la capa de óxido es que se forme un óxido en las superficies adyacentes a estos poros, cavidades y grietas, lo cual, a su vez, supone que se transportan a dichas superficies oxígeno, preferiblemente en su forma disociada, y metal.

En "Oxidation of Metals, Vol. 51, Nº 3/4, 1999; Hydrogen in Chromium: Influence on the high-temperature Oxidation Kinetics in O_2 , Oxide-Growth Mechanisms, and Scale Adherence; B. Tveten *et al.*" se informa de que un contenido incrementado de hidrógeno en cromo conduce a un aumento de transporte de metal y a un aumento del crecimiento de óxido en la zona interfacial entre la capa de óxido y la fase gaseosa circundante. También se informa en dicho artículo de que la presencia de hidrógeno en el metal da como resultado una menor adherencia de la capa de óxido sobre el metal debido a la decreciente oxidación de la zona interfacial entre el metal y la capa de óxido. Por lo tanto, la presencia de hidrógeno en el metal contribuye a disminuir la resistencia a la corrosión.

Formas de realización de la invención

El objetivo de la presente invención consiste en un procedimiento para la fabricación de una aleación a base de circonio con una composición mediante la cual se alcance un equilibrio sostenible entre el transporte de metal y el transporte de oxígeno en la capa de óxido formada cuando la aleación a base de circonio se encuentra presente en un entorno oxidante. De este modo, se obtienen unas capas de óxido densas y duraderas que pueden resistir de forma eficaz ataques posteriores. En particular, estas propiedades pueden optimizarse respecto a una aplicación en la cual la aleación se encuentra sujeta a radiación elevada del tipo de neutrones rápidos en un entorno corrosivo, por ejemplo el núcleo del reactor de una planta nuclear. La planta nuclear puede comprender un reactor de agua en ebullición o un reactor de presión de agua.

La presente invención se basa en diversos ensayos efectuados para definir qué factores determinan la cinética de oxidación e hidratación en el circonio y en las aleaciones de circonio, preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 300°C y 500°C. Durante estos ensayos, se realizó el sorprendente descubrimiento de que con el procedimiento mencionado en la introducción, el cual presenta las características definidas en la parte caracterizadora de la reivindicación 1, dicho metal contribuirá a hacer la capa de óxido más densa mediante el crecimiento de óxido en las superficies de la capa de óxido adyacentes a los poros, cavidades y grietas, minimizando dichos defectos. De este modo, se formará una capa de óxido densa y duradera que incrementará la resistencia a la corrosión del componente en entornos oxidantes. Por metales del grupo del platino se entiende el platino, el paladio, el rodio, el iridio, el osmio y el rutenio.

Otras características del procedimiento se pondrán de manifiesto a partir de las reivindicaciones independientes, es decir, las reivindicaciones 2 a 6.

Descripción de los dibujos

La siguiente descripción de ensayos realizados se considerará conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los cuales:

las figuras 1a a 1c representan tres diagramas que ilustran la incidencia del oxígeno en función de la profundidad de óxido para muestras que comprenden una aleación de circonio con diferente contenido de hidrógeno,

la figura 2 representa un diagrama que ilustra la velocidad de absorción de oxígeno en función del contenido de hidrógeno para muestras de una aleación de circonio expuesta a O_2 de 20 mbar a 450°C,

la figura 3 representa un diagrama que ilustra la velocidad de absorción de oxígeno en función del contenido de hidrógeno para muestras de una aleación de circonio expuesta a OH_2 de 20 mbar a 450°C,

la figura 4 representa un diagrama que ilustra la velocidad de disociación del O_2 en función de la temperatura recíproca para diferentes materiales expuestos en O_2 a 20 mbar,

La figura 5 representa un diagrama que ilustra el crecimiento de óxido para muestras de circonio con diferente contenido de hidrógeno que han sido expuestas a O_2 a 450°C, habiendo sido tratadas dos de las muestras con cerio,

la figura 6 representa un diagrama que ilustra la velocidad de absorción de oxígeno en función del espesor de la capa de óxido para muestras tratadas con hidrógeno, cerio, platino y rutenio y expuestas a O_2 a 450°C, y

la figura 7a muestra el modo en que pueden aparecer poros, cavidades y grietas en una capa de óxido formada en un componente, y

la figura 7b muestra el modo en que se han reducido los poros, cavidades y grietas de la figura 7a con la ayuda del crecimiento del óxido.

Descripción detallada de los dibujos

La mayoría de los ensayos se han realizado en tubos que comprenden una aleación de circonio denominada Zircaloy-2. La Zircaloy-2 comprende aproximadamente 10 ppm en peso de hidrógeno. Cuando componentes de una aleación de circonio se encuentran presentes en un entorno oxidante, se forma una capa de óxido sobre la superficie que se encuentra en contacto con el entorno. Para definir, por ejemplo, el modo en que el contenido de hidrógeno de una aleación de circonio afecta al transporte de metal en una capa de óxido de esta clase, se han realizado ensayos en tubos de Zircaloy-2 que habían sido hidrogenados, es decir, se había conseguido que asimilaran hidrógeno mediante difusión, en diferentes grados siendo hidrogenados diferentes veces. La hidrogenación se efectuó en dos etapas, en una primera etapa el tubo de Zircaloy-2 en cuestión se expuso a gas hidrógeno en un horno a 400°C durante un tiempo determinado y en una segunda etapa se dejó en un horno de vacío para nivelar los posibles gradientes de hidrógeno. De este modo, se consiguió que los tubos contuvieran una determinada concentración de hidrógeno, por lo menos en la capa más próxima a la superficie del tubo que se encuentra en contacto con la atmósfera interior del horno. En lo sucesivo, cuando se mencionen tubos de Zircaloy-2 con contenidos de hidrógeno superiores a 10 ppm en peso, se supondrá que han sido tratados de este modo. No obstante, cuando en lo sucesivo se mencionen tubos de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno inferior a 10 ppm en peso, el tubo en cuestión habrá sido desgaseado de hidrógeno a 800°C durante un tiempo determinado para que por lo menos la capa más próxima a la superficie que se encuentra en contacto con el entorno comprenda menos de 10 ppm en peso de hidrógeno.

Para examinar cómo afecta el contenido de hidrógeno de una aleación de circonio al transporte de metal en el óxido de circonio se realizó una oxidación en dos etapas en O_2 y HO_2 respectivamente. La oxidación en dos etapas es un procedimiento establecido cuyo objetivo consiste en proporcionar información de dónde está creciendo el óxido en la capa de óxido. Se lleva a cabo oxidando primero una muestra, en este caso un tubo de Zircaloy-2, en $^{16,16}O_2/H_2O^{16}$ y a continuación en $^{18,18}O_2/H_2O^{18}$ o viceversa. Determinando a continuación cómo varía el ^{16}O y el ^{18}O con la profundidad de la capa de óxido puede obtenerse información de dónde se formó óxido en último lugar. Se efectuaron tres ensayos en tubos de Zircaloy-2 con diferente contenido de hidrógeno. Después de los ensayos de oxidación, los tubos se recubrieron con una delgada capa de Au para evitar la carga durante el análisis. El eje horizontal indica la profundidad de la capa de óxido, coincidiendo la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante con el origen, y el eje vertical indica la presencia de los respectivos isótopos del oxígeno en la capa de óxido.

En la figura 1a, los resultados se refieren a un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 1 ppm en peso. En una primera etapa, el tubo se oxida en $^{16,16}O_2$ y en una segunda etapa el mismo tubo se oxida en $^{18,18}O_2$. La línea de trazos indica el lugar en el que la capa de óxido limita con el tubo. Tal como muestra la figura 1a, el $^{18}O_2$ se encuentra presente principalmente cerca de la zona interfacial entre la capa de óxido y el tubo, por lo tanto la conclusión es que en la capa de óxido el transporte de óxido hacia el tubo es superior al transporte de metal hacia el entorno oxidante.

En la figura 1b, los resultados se refieren a un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 15 ppm en peso. En una primera etapa, el tubo se oxida en $H_2^{18}O$ y en una segunda etapa el mismo tubo se oxida en $H_2^{16}O$. La línea de trazos indica el lugar donde la capa de óxido limita con el tubo. Como muestra la figura 1b, la diferencia entre la presencia de ^{16}O en la inmediata proximidad de la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante y la presencia de ^{16}O la inmediata proximidad de la zona interfacial entre la capa de óxido y el tubo es inferior a la diferencia correspondiente en la figura 1a. En la figura 1a, que puede estudiarse la diferencia entre la presencia de ^{18}O . Por consiguiente, el crecimiento del óxido en H_2O para un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 15 ppm en peso en la inmediata proximidad de la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante es superior al que se produce en el lugar correspondiente en un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 1 ppm en peso, que se oxidó en O_2 . La conclusión que puede extraerse de estos dos ensayos es que el transporte de metal en dirección a la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante aumenta con el incremento del contenido de hidrógeno.

En la figura 1c, los resultados se refieren a un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 40 ppm en peso. En una primera etapa, el tubo se oxida en $^{16,16}O$ y en una segunda etapa el mismo tubo se oxida en $^{18,18}O$. La línea de trazos indica el lugar en el que la capa de óxido limita con el tubo. Como muestra la figura 1c, la presencia de ^{18}O en la inmediata proximidad de la zona interfacial entre el tubo y la capa de óxido es esencialmente igual a la presencia de ^{18}O en la inmediata proximidad de la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno.

La conclusión resultante de las series de ensayos descritas en relación con las figuras 1a a 1c es que el aumento del contenido de hidrógeno en una aleación de circonio conduce a un incremento del crecimiento de óxido en la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante, debido a un incremento del transporte de metal en la capa de óxido.

En el caso de un componente que comprende una aleación de circonio destinado a estar en un reactor nuclear, se procura que la velocidad de oxidación sea lenta. Se han efectuado ensayos en tubos de Zircaloy-2, en los cuales el contenido de hidrógeno variaba esencialmente de 0 a unos pocos cientos de ppm en peso y los tubos habían sido expuestos a O_2 de 20 mbar a 450°C. El resultado se representa en el diagrama de la figura 2. El eje horizontal indica el contenido de hidrógeno en ppm en peso y el eje vertical indica la velocidad de absorción de oxígeno en $\mu molO/cm^2$, hora. El espesor del óxido fue de entre 20 y 30 μm . La conclusión que puede extraerse de esta serie de ensayos es que la velocidad de absorción de oxígeno, es decir, la velocidad de oxidación es superior para un tubo de Zircaloy-2 sin

presencia de hidrógeno que para un tubo de Zircaloy-2 con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 10 ppm en peso.

Para obtener un crecimiento de óxido en la inmediata proximidad de la superficie de contacto entre la capa de óxido y el entorno oxidante resulta constructivo si la aleación de circonio comprende hidrógeno, en comparación con los resultados de los ensayos representados en las figuras 1a a 1c. No obstante, si el óxido que crece primariamente se sitúa en la inmediata proximidad de la zona interfacial entre la capa de óxido y el entorno oxidante, la adherencia de la capa de óxido a la aleación de circonio puede deteriorarse y conducir a la formación de grietas, y en el peor caso al descamado, el denominado descascarillado, aumentando la velocidad de corrosión y con ello el consumo de metal. Además, el crecimiento de óxido sobre un componente que comprende aleación de circonio previsto para un reactor nuclear en el que el medio de refrigeración comprende agua, significa que durante la oxidación se produce gas hidrógeno y que el hidrógeno puede ser absorbido por la aleación de circonio, es decir, el contenido de hidrógeno en el componente se incrementará durante el funcionamiento. Por lo tanto, existe un límite superior del contenido de hidrógeno en la aleación de circonio en una fase de introducción, es decir, un contenido máximo de hidrógeno que puede añadirse deliberadamente al componente.

En una serie de ensayos se expusieron tubos de Zircaloy-2 a 450°C con diferentes contenidos de hidrógeno a H₂O a 20 mbar. El resultado de estos ensayos se muestra en la figura 3. El eje horizontal indica el contenido de hidrógeno en ppm en peso y el eje vertical indica la velocidad de absorción de oxígeno en $\mu\text{mol}/\text{o}/\text{cm}^2$, hora. La conclusión que puede extraerse de esta serie de ensayos es que la velocidad de absorción de oxígeno, es decir, la velocidad de oxidación, disminuye con el aumento del contenido de hidrógeno hasta un contenido de hidrógeno de aproximadamente 200 ppm en peso, después del cual aumenta la velocidad de oxidación. Por lo tanto, el contenido de hidrógeno en un componente que comprende una aleación de circonio, en la fase introductoria, no debería sobrepasar las 200 ppm en peso cuando se oxida en H₂O, es decir, deberían añadirse deliberadamente al componente como máximo 200 ppm en peso de hidrógeno.

La capa de óxido de un componente, en este caso un componente que comprende una aleación a base de circonio, puede resistir de forma efectiva el ataque de la corrosión cuando el componente se encuentra en un entorno oxidante, si la aleación a base de circonio presenta una composición tal que en la capa de óxido se alcanza un equilibrio duradero entre el transporte de metal y el de oxígeno. Por lo tanto, es necesario que exista en parte un transporte de oxígeno y en parte un transporte de metal en dirección a las superficies de la capa de óxido adyacentes a los poros, cavidades y grietas de la capa de óxido, para que pueda formarse este óxido sobre estas superficies y así reducir el tamaño de dichos poros, cavidades y grietas, formándose una capa de óxido más densa. De forma aproximada, pueden separarse tres zonas a partir de las cuales es deseable la formación de óxido, es decir, en conexión con las cavidades presentes en la capa de óxido donde esta última limita con el componente, en conexión con los poros de la capa de óxido y en conexión con las grietas presentes en la capa de óxido donde dicha capa colinda con el entorno oxidante, ver las figuras 7a y 7b. Como puede apreciarse en las figuras 1a a 1c, se obtiene un mejor transporte de metal en la capa de óxido si la aleación de circonio comprende hidrógeno. No obstante, en los ensayos efectuados se ha visto que el óxido de circonio no disocia oxígeno con suficiente eficacia para obtener un equilibrio suficientemente bueno entre el transporte de oxígeno disociado y el transporte de metal en la capa de óxido, no pudiendo obtenerse una capa de óxido densa y duradera que pueda resistir efectivamente ataques posteriores. Esto es cierto para temperaturas <500°C. En un reactor de agua ligera, en funcionamiento la temperatura del reactor es inferior a 500°C. La temperatura del reactor se sitúa más bien de aproximadamente 300°C.

Un requisito previo para obtener el crecimiento de óxido cerca de la zona interfacial entre la capa de óxido y la aleación de circonio es que el oxígeno sea transportado al mismo, por ejemplo, a través de los contornos de los granos o canales de la capa de óxido. Si el oxígeno es transportado a la capa de óxido en forma de O u de O₂, las moléculas de O₂ deben disociarse primero. Para examinar si las moléculas de O₂ se disocian, puede utilizarse durante la oxidación una mezcla de ^{16,16}O₂ y ^{18,18}O₂, lo cual permite seguir la cinética de la formación de moléculas ^{16,18}O₂.

Se efectuaron ensayos en los cuales se midió la velocidad de formación de ^{16,18}O₂ al exponer diferentes materiales a ^{16,16}O₂ y ^{18,18}O₂ a 20 mbar, y variando la temperatura. La serie de ensayos se ilustra en la figura 4. El eje horizontal indica la temperatura recíproca en 1/K y el eje vertical indica el logaritmo de la velocidad de disociación del O₂ en $\mu\text{mol O}/\text{cm}^2$, hora. En la parte superior de la figura 4 se indica la temperatura en °C. Se analizaron seis muestras, una primera muestra que comprendía óxido de circonio, una segunda muestra que comprendía óxido de cerio, una tercera muestra de platino, una cuarta muestra que comprendía rodio, una quinta muestra que comprendía iridio y una sexta muestra que comprendía rutenio, y más exactamente óxido de rutenio aplicado sobre óxido de circonio. Las moléculas de oxígeno se disociaron en la zona interfacial con la atmósfera circundante. Como muestra la figura 4, la velocidad de disociación del oxígeno es elevada para el circonio o más bien para su óxido a temperaturas superiores a aproximadamente 800°C. A temperaturas inferiores a 500°C, la velocidad de disociación del oxígeno es más elevada el óxido de cerio, el platino, el rodio, el iridio y el óxido de rutenio. La conclusión que puede extraerse de esta serie de ensayos es que a bajas temperaturas (<500°C) resulta posible un aumento del transporte de oxígeno disociado gracias a la presencia de óxido de cerio y especialmente de platino, rodio, iridio y óxido de rutenio.

En la figura 5 se representan los resultados de una serie de ensayos efectuados en una muestra de circonio que ha sido expuesta a O₂ de 20 mbar a 450°C. Las muestras se pulieron mecánicamente con papel de SiC a un tamaño de tamiz 1200. Se analizaron tres muestra: circonio con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 50 ppm en peso, circonio con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 50 ppm en peso revestido con óxido de cerio y circonio

con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 200 ppm en peso revestido con óxido de cerio. El revestimiento puede aplicarse, por ejemplo, pintando la muestra con óxido de cerio junto con un vehículo neutro, y secándola a continuación, preferiblemente a temperatura elevada. Alternativamente, el revestimiento puede aplicarse sumergiendo la muestra en un medio líquido que contenga óxido de cerio, secándola a continuación, preferiblemente a temperatura elevada. El eje horizontal indica el tiempo de oxidación y el eje vertical indica la absorción de oxígeno en $\mu\text{molO}/\text{cm}^2$. Tal como muestra la figura 5, la velocidad de absorción del oxígeno, es decir, la velocidad de oxidación de la muestra con 200 ppm en peso de hidrógeno con presencia de óxido de cerio es inferior a la velocidad de oxidación de la muestra con 50 ppm en peso de hidrógeno tanto con presencia de óxido de cerio como sin ella. La conclusión que puede extraerse de esta serie de ensayos es que el mejor equilibrio entre el transporte de oxígeno y el transporte de metal referente a la oxidación en la figura 5 se obtiene en la capa de óxido de la muestra con un contenido de hidrógeno de aproximadamente 200 ppm en peso, que puede haber sido tratado con óxido de cerio.

En la figura 6, se ilustra la forma de realización del análisis de la influencia del hidrógeno, el cerio, el platino y el rutenio. El eje horizontal indica la absorción de oxígeno en $\mu\text{molO}/\text{cm}^2$ y el eje vertical indica la velocidad de absorción del oxígeno en $\mu\text{molO}/\text{cm}^2$, hora. El punto de inicio de la serie de ensayos fueron dos muestras de circonio que habían sido pulidas mecánicamente con papel de SiC a un tamaño de tamiz de 1200. Las muestras comprendían originariamente un contenido de hidrógeno de aproximadamente 200 ppm en peso y se trataron con cerio. Las muestras se expusieron a O_2 de 20 mbar a 450°C . En una segunda etapa, se añadieron a las muestras aproximadamente 100 ppm en peso de hidrógeno, con lo cual el contenido de hidrógeno de las muestras alcanzó las 300 ppm en peso. A continuación, las muestras se expusieron a O_2 de 20 mbar a 450°C . En una tercera y cuarta etapas, la primera muestra volvió a tratarse con cerio, siendo expuesta esta muestra después de cada una de las respectivas etapas a O_2 de 20 mb a 450°C . En una quinta y última etapa, esta muestra se trató con platino y a continuación se expuso a O_2 de 20 mb a 450°C . La segunda muestra, que también comprendía 300 ppm en peso de hidrógeno se expuso a O_2 de 20 mbar a 450°C hasta un espesor de óxido de aproximadamente $170 \mu\text{molO}/\text{cm}^2$, después de lo cual se trató con rutenio. Seguidamente, la muestra volvió a ser expuesta a O_2 de 20 mbar a 450°C . Como indica la figura 6, la mejor resistencia a la corrosión, es decir, la menor velocidad de oxidación, de la muestra se obtuvo al ser tratada con rutenio.

Los ensayos han demostrado que el óxido protege más eficazmente tanto contra la absorción de oxígeno como contra la absorción de hidrógeno en una muestra de circonio que ha sido tratada con platino que en una muestra de circonio que no ha sido tratada con platino, es decir, en la muestra tratada con platino, tanto la velocidad de oxidación como la de hidratación son inferiores a las de la muestra no tratada con platino. Y ello a pesar del hecho de que la muestra tratada con platino contenía más hidrógeno desde el principio que la muestra no tratada con platino. La muestra tratada con platino contenía 300 ppm en peso de hidrógeno y la muestra no tratada con platino contenía 180 ppm en peso de hidrógeno. Los resultados de los ensayos se indican en la tabla siguiente. En dicha tabla también se indica la velocidad de disociación del O_2 , resultando evidente que la velocidad de disociación elevada puede emparejarse con la velocidad de absorción de oxígeno reducida, en coherencia con los ensayos descritos anteriormente.

En la tabla siguiente, se indican los datos de reacción para muestras de circonio expuesta, a una temperatura de 450°C , a O_2 a 20 mbar y a H_2 a 20 mbar respectivamente. El espesor de óxido de las muestras fue de aproximadamente $15 \mu\text{m}$. La muestra 1 contenía 180 ppm en peso de hidrógeno y la muestra 2 contenía 300 ppm en peso de hidrógeno. Además, la muestra 2 se trató con platino.

	Velocidad de disociación del oxígeno, $\mu\text{molO}/\text{cm}^2$, hora	Velocidad de absorción del oxígeno, $\mu\text{molO}/\text{cm}^2$, hora	Velocidad de absorción del hidrógeno, $\mu\text{molH}/\text{cm}^2$, hora
Muestra 1	<0,02	0,085	0,54
Muestra 2	13	0,045	0,15

En otro experimento, un área de aproximadamente 2 mm vacía se recubrió con platino interiormente en un tubo de Zircaloy de una longitud de 1 mm. A continuación, el tubo se expuso interiormente a 370°C en agua a aproximadamente 10 mbar durante 72 horas y seguidamente se realizó un análisis de la absorción de hidrógeno y oxígeno. La zona recubierta con platino presentó una absorción de oxígeno aproximadamente un 40% inferior y una absorción de hidrógeno aproximadamente un 80% inferior a las de la zona no recubierta con platino.

En la figura 7a, se muestra una parte del componente 1 que comprende un elemento 2, el cual contiene circonio o una aleación de circonio. El elemento 2 presenta una superficie 3 sobre la cual se forma una capa protectora de corrosión 4. La capa de óxido 4 comprende óxido de circonio: La capa de óxido 4 presenta una superficie exterior 5 orientada a un entorno oxidante 6. La capa de óxido 4 presenta unos poros 7. Asimismo, están previstas unas cavidades 8 en la capa de óxido 4 en la que la capa de óxido limita con la superficie 3 y unas grietas 9 en la capa de óxido en la que la capa de óxido está enfrentada con el entorno oxidante 6.

La base de la presente invención y, como ya se ha mencionado, el sorprendente descubrimiento radican en la contribución del hidrógeno y de determinados metales, tales como el cerio, el platino y el rutenio para densificar la

ES 2 330 614 T3

capa de óxido formada sobre un componente 1 del tipo descrito en relación con la figura 7a. Por lo tanto, por lo menos una capa 10 del elemento 2 debe comprender hidrógeno y por lo menos algún metal como cerio o platino.

Con un componente 1 del tipo descrito en relación con la figura 7a, es posible obtener un equilibrio duradero entre el transporte de metal y de oxígeno a través de toda la capa de óxido 4. Como muestra la figura 7a, hay una superficie 11 que presenta unos poros 7, una superficie 12 presenta unas cavidades 8 y una superficie 13 enfrentada a las grietas 9. Un equilibrio duradero entre el transporte de metal y de oxígeno a través de toda la capa de óxido 4 significa que se formará óxido sobre las superficies 11, 12 y 13, con lo cual se reducirá el tamaño de los poros, las cavidades y las grietas, como puede apreciarse en la figura 7b.

El cerio pertenece al grupo de metales de los elementos lantánidos, pudiendo la capa 10 contener metales de este grupo. Además, el platino pertenece a los metales del grupo del platino, pudiendo contener la capa 10 cualquiera de dichos metales, es decir, platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio. Por otra parte, el oxígeno se disocia más fácilmente con itrio que con circonio, por lo cual la capa 10 puede comprender itrio. Dichos metales pueden aplicarse sobre el componente 1 pintando el componente 1 con el metal junto con un vehículo neutro y secándolo a continuación, preferiblemente a temperatura elevada. Alternativamente, el recubrimiento puede aplicarse sumergiendo el componente 1 en un medio líquido que contenga el metal y secándolo a continuación, preferiblemente a temperatura elevada. También es posible añadir el metal durante la fabricación del componente 1 mezclando el metal, circonio y otras sustancias de aleación posibles en estado fundido, es decir, el metal se alea en el componente. En el caso del procedimiento mencionado en último lugar, el metal quedará distribuido de forma homogénea en todo el componente.

La presente invención no se limita a la forma de realización descrita, sino que puede ser variada y modificada dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de un componente (1) que comprende un elemento (2), que está constituido por una aleación a base de circonio y una capa (10), presentando dicho elemento (2) una superficie (3) sobre la cual se forma una capa de óxido de protección contra la corrosión (4), comprendiendo la capa de óxido (4) óxido de circonio, en el que la capa (10) limita con dicha superficie (3) y por lo tanto con dicha capa de óxido (4), en el que el componente (1) está previsto para encontrarse en un entorno oxidante (6) y presentando dicha capa de óxido (4) una superficie exterior (5) orientada hacia dicho entorno oxidante (6), en el que la capa (10) del elemento (2) está formada por:

10 hidrógeno, estando dispuesto dicho hidrógeno para favorecer el transporte de circonio al interior de la capa de óxido (4) hacia dicha superficie exterior (5),

15 por lo menos un metal del grupo de elementos lantánidos y/o del grupo de los metales del platino y/o itrio, que en su forma elemental o como óxido presenta la capacidad de disociar de forma eficaz O_2 y H_2O , y

opcionalmente una aleación a base de circonio,

20 **caracterizado** porque dicho hidrógeno de dicha capa (10) se añade mediante la exposición del componente (1) a gas hidrógeno a una temperatura elevada, comprendiendo la capa (10) del elemento (2) inicialmente por lo menos 20 ppm en peso de hidrógeno e inicialmente como máximo 200 ppm en peso de hidrógeno.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente (1) se expone a gas hidrógeno a dicha temperatura elevada durante el tiempo necesario para alcanzar dicho contenido de hidrógeno.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque dicha temperatura es de aproximadamente 400°C.

30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicho metal se añade principalmente a dicha capa (10) del elemento (2) aplicando el metal sobre el componente (1).

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho metal se aplica sobre dicha superficie exterior (5).

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque dicho metal se añade al componente mezclando el metal con dicho circonio o dicha aleación de circonio, estando presente al ser mezclados, tanto el metal como dicho circonio o dicha aleación de circonio en una condición esencialmente fundida.

40

45

50

55

60

65

Fig 1a

Zircaloy con aproximadamente 1 ppm en peso de hidrógeno.

Etapa 1 a $^{16,16}\text{O}_2$,

Etapa 2 a $^{18,18}\text{O}_2$.

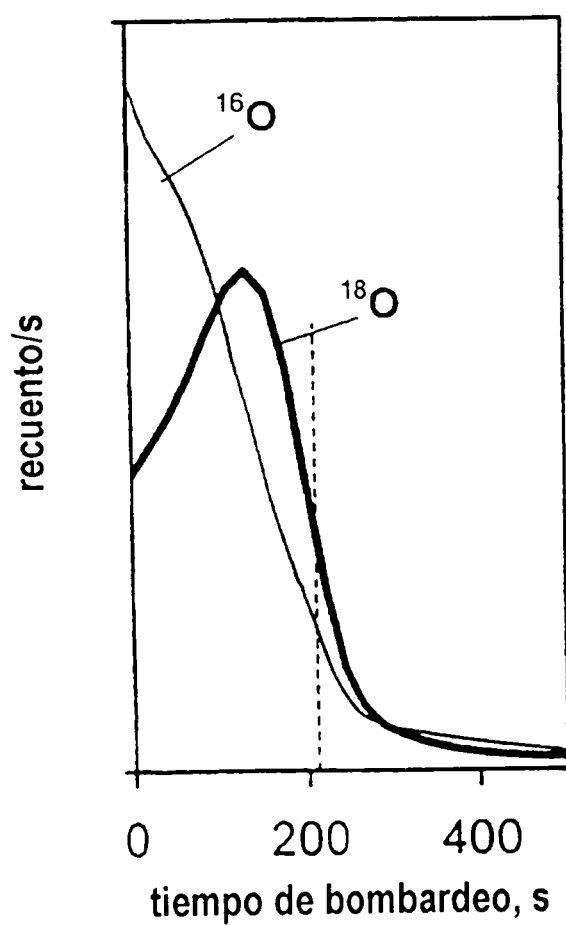


Fig 1b

Zircaloy con aproximadamente 15 ppm
en peso de hidrógeno.

Etapa 1 a H_2^{18}O

Etapa 2 a H_2^{16}O

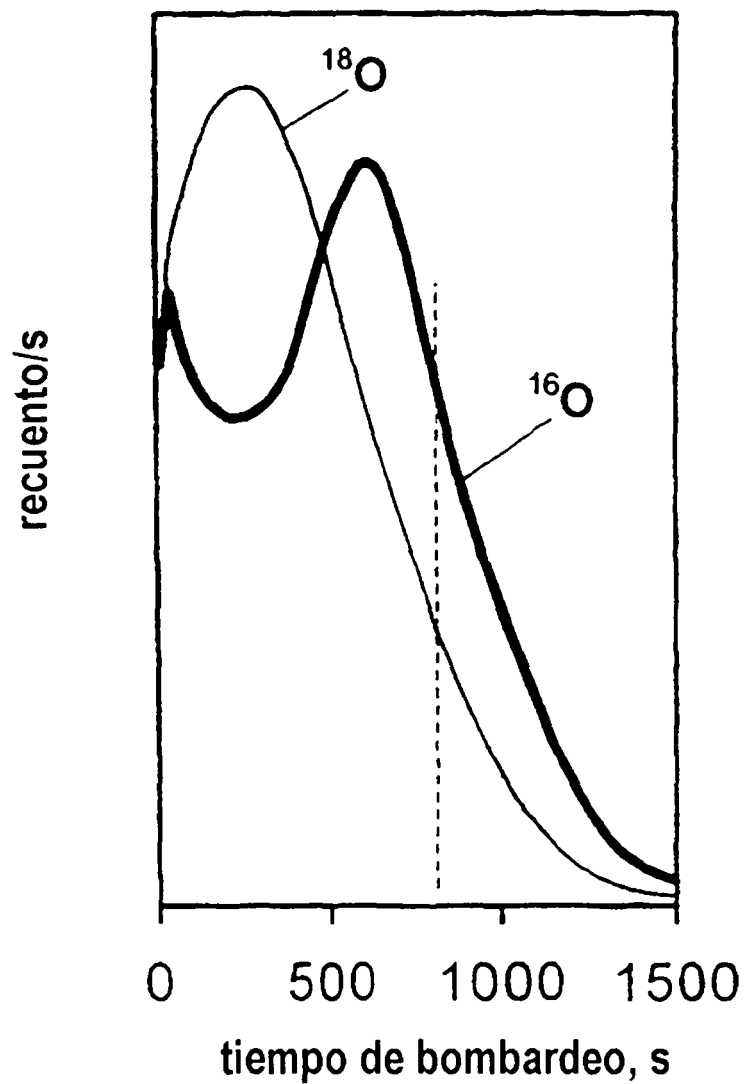


Fig 1c

Zircaloy con aproximadamente 40 ppm en peso de hidrógeno.

Etapa 1 a $^{16,16}\text{O}_2$

Etapa 2 a $^{18,18}\text{O}_2$

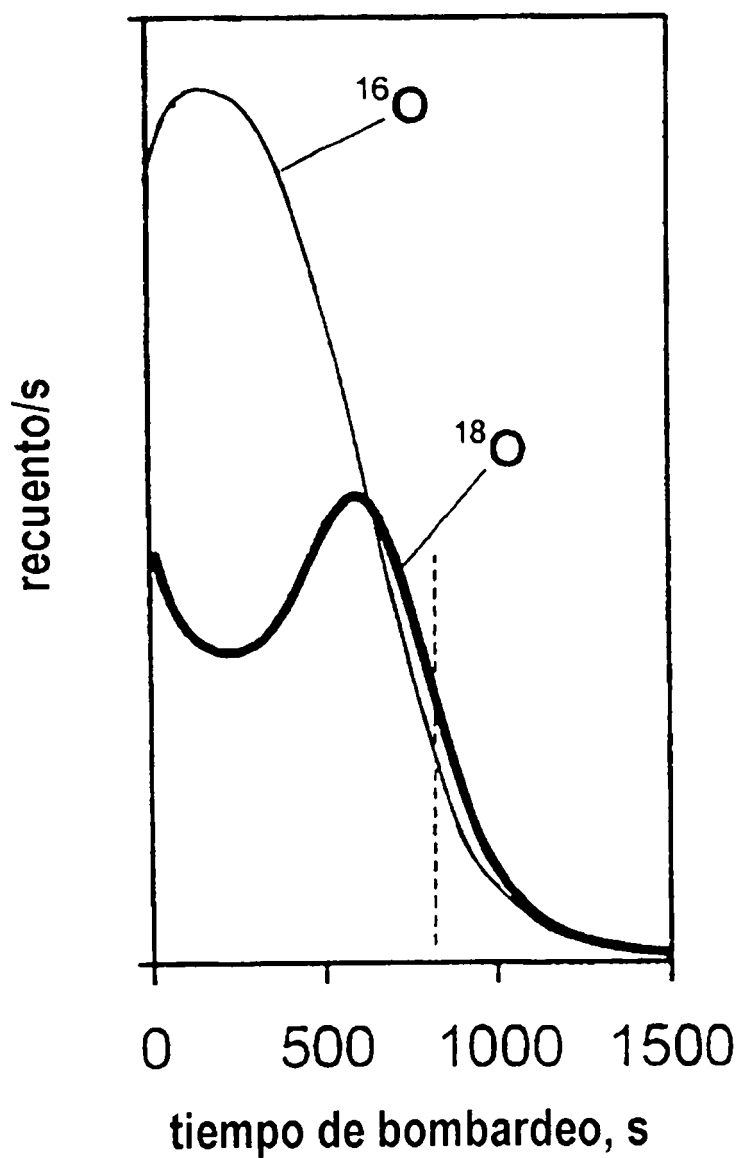


Fig 2

Velocidad de oxidación de tubos de Zircaloy-2 a 450°C con O₂ a 20 mbar respecto al contenido de hidrógeno de la muestra. Espesor del óxido aproximadamente 25 µm

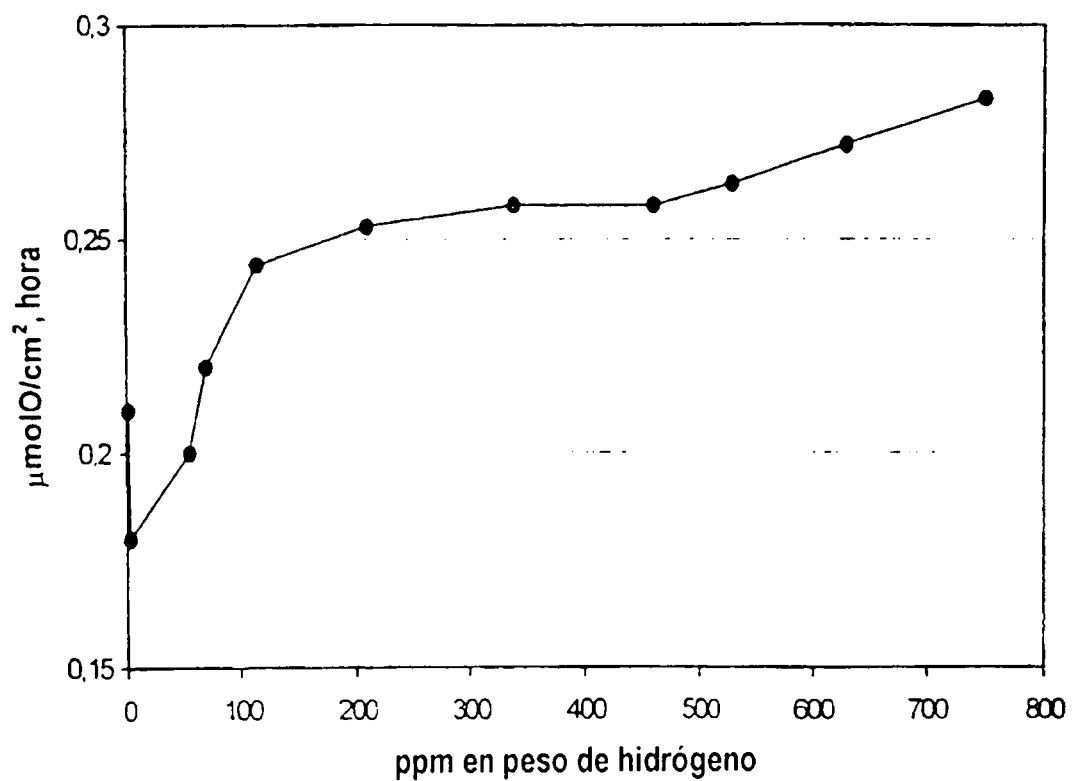


Fig 3

Velocidad de oxidación respecto al contenido de hidrógeno durante la exposición de tubo de Zircaloy-2 a H₂O a aproximadamente 20 mbar.

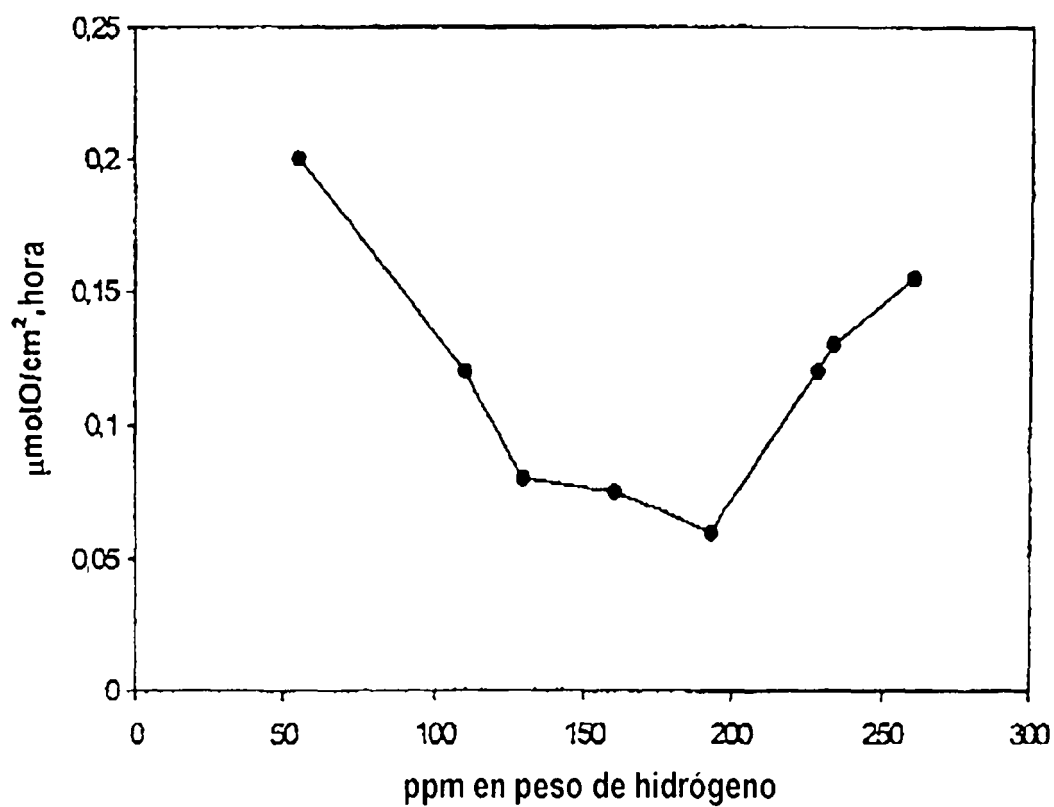


Fig 4

Presentación logarítmica de la
velocidad de disociación del O₂
respecto a la temperatura recíproca con
seis materiales diferentes.

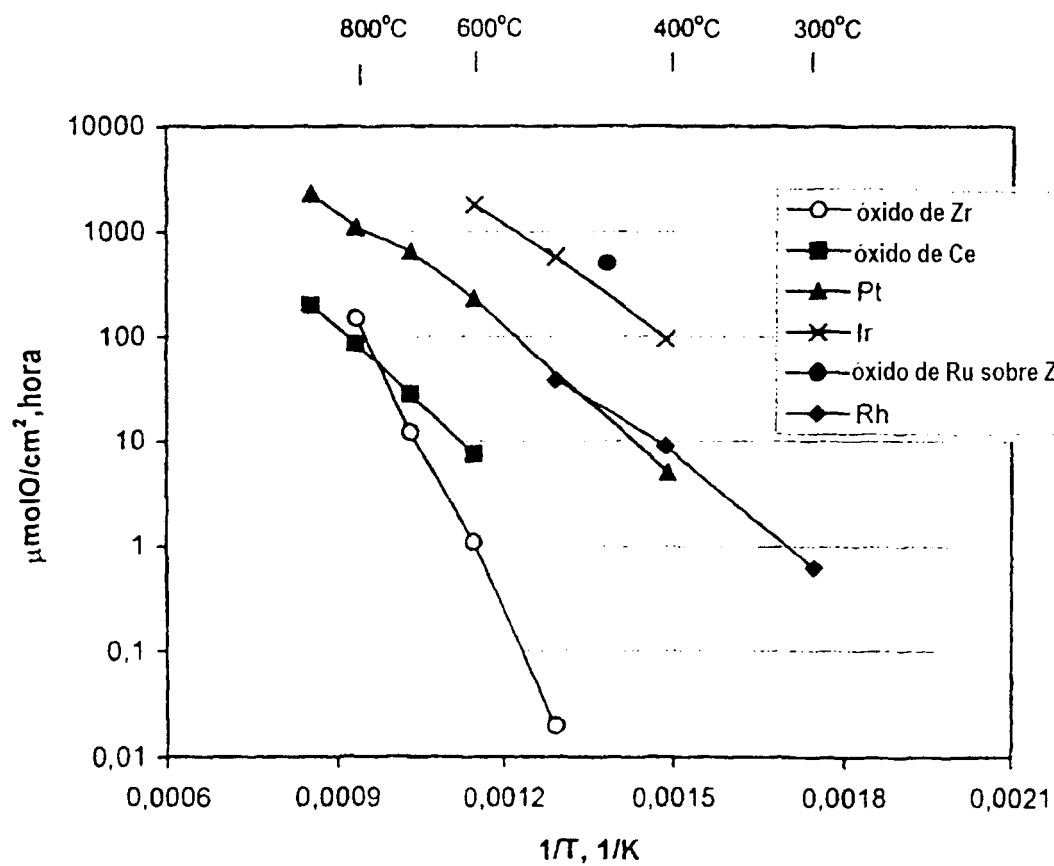


Fig 5

Oxidación del Zr a 450°C con O₂ a
20 mbar

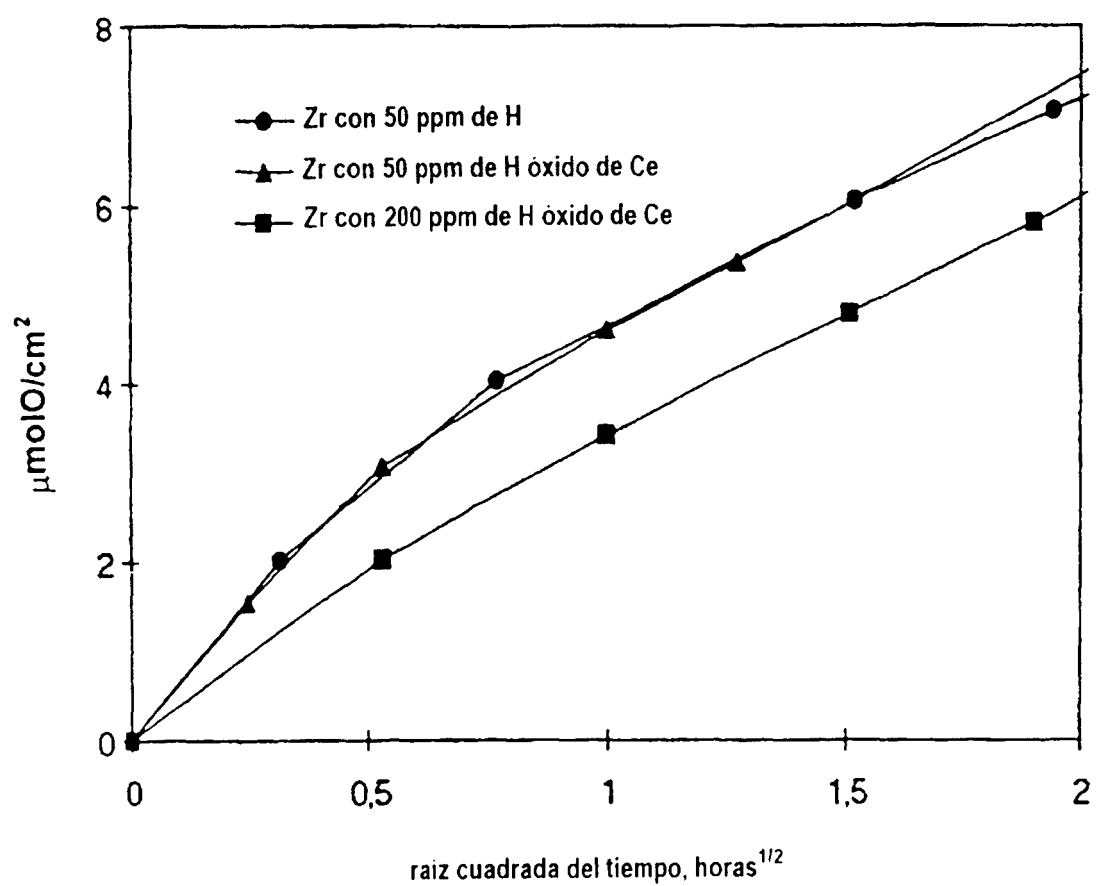


Fig 6

Oxidación del Zr a 450 °C con O₂ a aproximadamente 20 mbar. Influencia del hidrógeno y revestimiento de óxido de cerio, platino y óxido de rutenio.

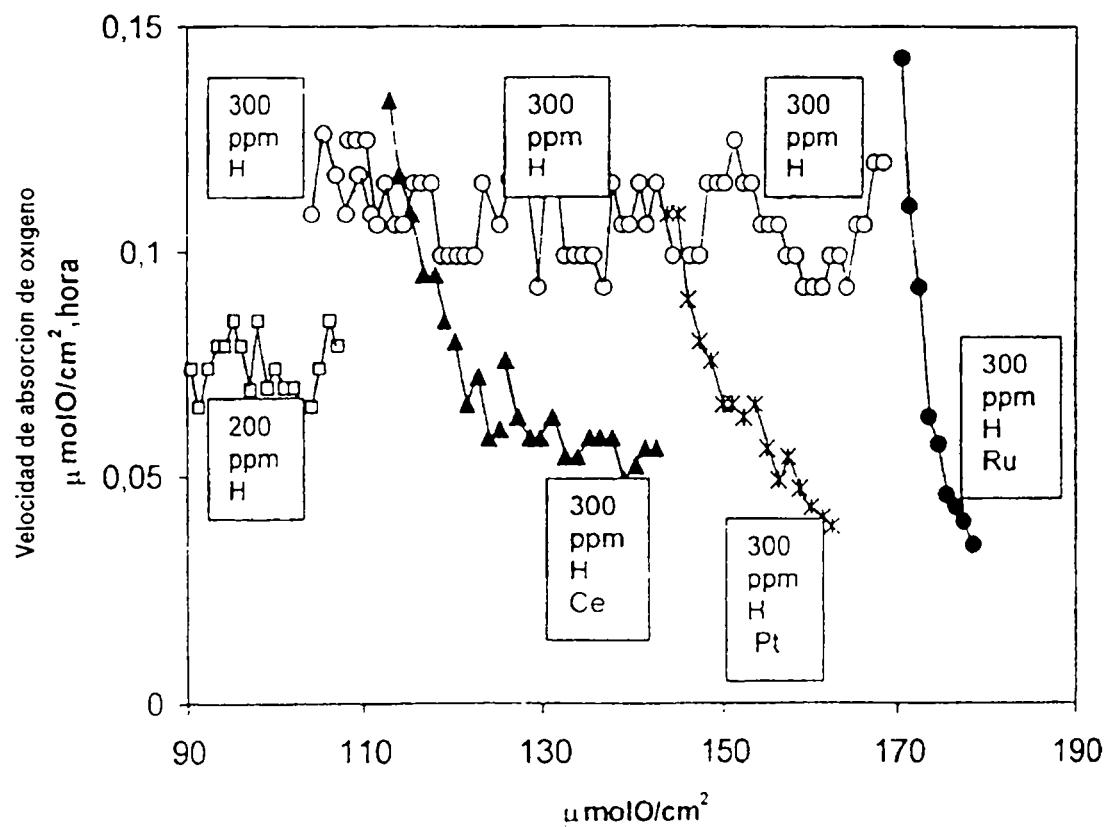


Fig 7a

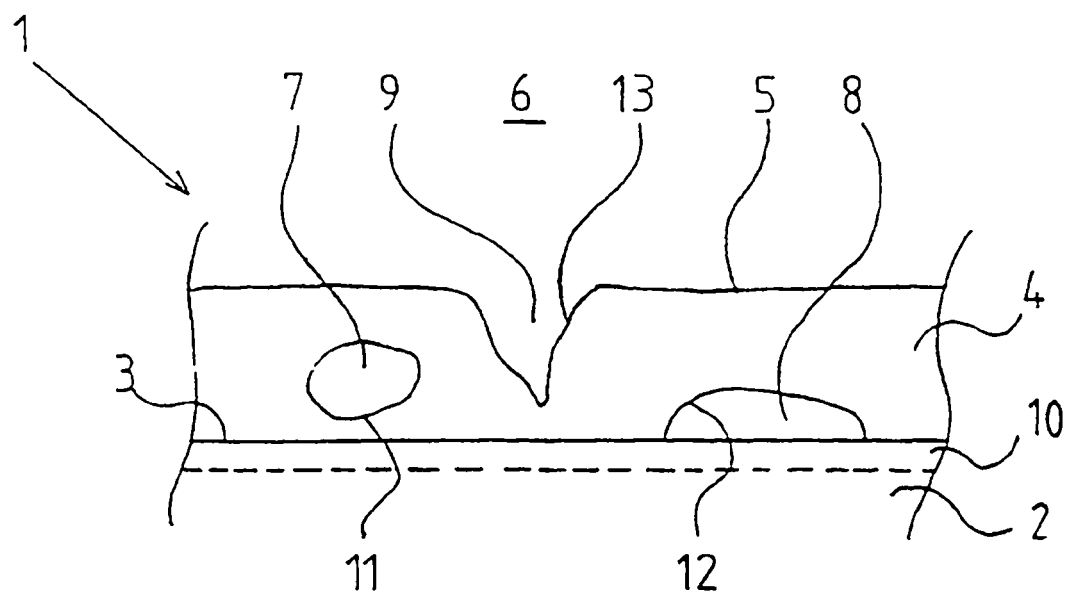


Fig 7b

