



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 275 811**

⑮ Int. Cl.:

**G21C 3/20** (2006.01)

**G21C 3/18** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2002 E 02253664 (3)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **09.12.2015 EP 1265256**

---

⑭ Título: **Varillas de combustible envainadas de aleación de circonio que contienen óxido metálico para atenuación de hibridación secundaria**

⑩ Prioridad:

**04.06.2001 US 871972**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**23.02.2016**

⑬ Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)**  
1 River Road  
Schenectady, NY 12345, US

⑭ Inventor/es:

**VAIDYANATHAN, SWAMINATHAN;**  
**DAVIES, JOHN HARRIS y**  
**WISNER, STEVEN B.**

⑭ Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

## DESCRIPCIÓN

Varillas de combustible envainadas de aleación de circonio que contienen óxido metálico para atenuación de hidrólisis secundaria

5 La presente invención se refiere en general a un diseño de varilla de combustible mejorado para uso en reactores nucleares. Más particularmente, la presente invención proporciona varillas de combustible de reactor nuclear en las que uno o más óxidos metálicos están presentes en la varilla de combustible para atenuar la hidrólisis secundaria.

10 Cuando se rompe un envainado de varilla de combustible de RAL, por ejemplo como resultado del rozamiento de desechos, el agua/vapor refrigerante entra en el interior de la varilla de combustible donde ocurre una reacción de oxidación con el combustible y el envainado de aleación de circonio produciendo hidrógeno y restos de circonio y óxido de uranio. El efecto neto de esta reacción de oxidación es que el oxígeno en el vapor se retira progresivamente y el espacio interior de la varilla de combustible se rellena con una mezcla de hidrógeno y vapor. A una distancia suficiente de la localización de rotura primaria, el hidrógeno es extremadamente seco, ya que la mayoría del vapor ha reaccionado. En estas condiciones, el hidrógeno se absorbe rápidamente por el envainado formando hidruros secundarios masivos que son de naturaleza quebradiza. La carga posterior del envainado conduce a una nueva ruptura en estas localizaciones hidrogenadas secundarias. La ruptura puede ser circular o, en algunos casos, podría conducir a una propagación de grieta axial. En todos los casos, hay una exposición adicional del combustible y los productos de fisión al refrigerante. Por esta razón, es importante atenuar la hidrólisis secundaria del envainado.

20 Las condiciones que se refieren a la formación de hidruros secundarios en envainado de aleación de circonio se han discutido extensamente en la bibliografía. Está ahora bien reconocido que tiene lugar hidrólisis secundaria masiva cuando la fracción de vapor en la mezcla de vapor-hidrógeno en el interior del envainado cae por debajo de un nivel de umbral. Son generalmente necesarias condiciones de hidrógeno muy seco para una hidrólisis secundaria masiva del envainado e incluso pequeñas cantidades de vapor servirían para atenuar la hidrólisis secundaria.

25 El documento US 4.100.020 da a conocer una aguja oxidante de combustible interno con una disposición para prevenir o reparar el daño a la capa de óxido sobre la superficie interna del envainado de la varilla de combustible.

30 Existe la necesidad de un diseño de varilla de combustible que no sea susceptible de hidrólisis secundaria del envainado de combustible de aleación de circonio en el caso de rotura de envainado y entrada de agua o vapor en el interior de la varilla de combustible. La presente invención busca satisfacer esa necesidad.

35 Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que la hidrólisis secundaria puede atenuarse o eliminarse proporcionando uno o más óxidos metálicos a la varilla de combustible, según se define en la reivindicación 1. La invención está particularmente dirigida a proporcionar un diseño de varilla de combustible mejorado para uso en un reactor de agua ligera (RAL).

40 En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de fabricación de una varilla de combustible en el que se atenúa la tendencia a la hidrólisis secundaria, que comprende la etapa de proporcionar una cantidad eficaz de un óxido metálico a la varilla de combustible. La composición del óxido metálico es generalmente tal que si la fracción de hidrógeno es superior a la condición de equilibrio para el par M/Mox, ocurre una reacción inversa entre el hidrógeno y el óxido metálico, generando vapor y atenuando la hidrólisis secundaria. El óxido metálico puede seleccionarse de óxidos de hierro, níquel, estaño, bismuto, cobre, cobalto, cromo y/o combinaciones de dichos óxidos.

45 En un aspecto adicional, la invención proporciona una varilla de combustible con tendencia reducida a experimentar hidrólisis secundaria, fabricada según el procedimiento de la invención.

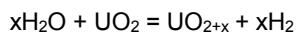
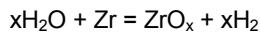
La invención se describirá ahora con más detalle, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos, en los que:

45 La Figura 1 es un recipiente con perforaciones o ranuras en la pared del mismo;

la Figura 2 es una varilla de combustible con el óxido metálico dentro de la varilla.

50 La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que la hidrólisis secundaria en varillas de combustible de reactor nuclear puede atenuarse significativamente, y en algunos casos eliminarse sustancialmente, proporcionando en el interior de la varilla de combustible una cantidad eficaz de uno o más óxidos metálicos. Los óxidos pueden ser aquellos de hierro, níquel, estaño, bismuto, cobre, cobalto, cromo, manganeso y/o combinación de dichos óxidos. Son ejemplos específicos de óxidos metálicos adecuados óxidos de hierro ( $Fe_3O_4$ ;  $Fe_2O_3$ ), óxido de níquel ( $NiO$ ), óxido de estaño ( $SnO_2$ ), óxido de cobre ( $CuO$ ) y óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ). La invención encuentra aplicación particular a combustible de óxido de uranio contenido en envainado basado en aleación de circonio. Dichas varillas de combustible se emplean comúnmente en los RAL.

55 Cuando el vapor entra en el interior del envainado de combustible, ocurre una reacción de oxidación con el combustible/envainado que da como resultado la generación de hidrógeno. Esta puede describirse en general del modo siguiente:



60 La relación hidrógeno:vapor dentro de la varilla en la región cercana al óxido metálico estará dictada por el equilibrio

termodinámico para el par metal/óxido metálico (M/MO<sub>x</sub>), evaluado a la temperatura dentro de la varilla de combustible donde está localizado el óxido metálico. Si la fracción de hidrógeno se eleva por encima de la condición de equilibrio para el par M/MO<sub>x</sub>, la reacción inversa entre el hidrógeno y el MO<sub>x</sub> generará vapor y mantendrá el interior al equilibrio fijado.

5 Ha de observarse que en algunos casos el equilibrio podría corresponder a un par tal como MO<sub>z</sub>/MO<sub>x</sub> donde MO<sub>z</sub> es un óxido inferior, es decir z<x y no metal puro. Por lo tanto, la reacción inversa es como se describe a continuación:



10 Con la condición de que la relación de vapor a hidrógeno en el equilibrio con el óxido metálico sea tal que la fracción de vapor esté por encima del nivel umbral para hidrogenación secundaria, se atenuará la hidrogenación secundaria. Puesto que el vapor generado por la reacción inversa entre el hidrógeno y el óxido metálico puede difundirse fácilmente por una cierta longitud, la hidrogenación secundaria puede atenuarse incluso si el óxido metálico está presente solo a intervalos discretos.

15 El óxido metálico puede estar presente en forma de pastillas individuales en forma de pila de pastillas de combustible o en forma de obleas en las que las pastillas u obleas individuales están entre pastillas de combustible. Obleas o pastillas individuales adicionales pueden estar presentes en la parte inferior de la pila de combustible o en la parte superior de la pila de combustible o combinaciones de las mismas. Generalmente, las pastillas u obleas individuales serán de casi la misma geometría (diámetro) que la pastilla, posiblemente un poco mayores. En el caso donde están presentes entre las pastillas de combustible, el grosor de pastilla u oblea dependerá del número de pastillas u obleas utilizadas. Las pastillas u obleas se fabrican generalmente sinterizando el óxido metálico en polvo seleccionado de óxidos de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de níquel (NiO), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), óxido de cobre (CuO) y óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

25 Se hace referencia a la Figura 1 adjunta que no forma parte de la invención que muestra un recipiente 2 con perforaciones o ranuras 4 en la pared del mismo que proporcionan acceso libre a los gases circundantes. El recipiente está fabricado típicamente de un material que no reacciona con el óxido metálico, tal como acero inoxidable. La pared del recipiente tiene un grosor de 254 µm (10 mils) o menor y un diámetro externo que es esencialmente el mismo que las pastillas de combustible, o ligeramente mayor. El óxido metálico puede estar presente en el recipiente 2 en forma de un polvo o pastilla, como se describe anteriormente.

30 En referencia a la Figura 2, que no forma parte de la invención, se muestra una varilla de combustible 6 que comprende un envainado externo 8 y una pila de pastillas de combustible 10. Se proporciona un recipiente 2 como se describe anteriormente, en la parte inferior de y retenido en el sitio por la tapa del extremo inferior 12 y la pila de combustible 10 que contiene óxido metálico. La Figura 2, que no forma parte de la invención, ilustra la situación en la que el recipiente está en la parte inferior de la pila de combustible. Sin embargo, puede estar dispuesto también un recipiente similar en la parte superior de la pila de combustible. En la disposición habitual, se dispone un recipiente en la parte inferior de la pila de combustible y puede estar presente opcionalmente un recipiente adicional en la parte superior de la pila. Cuando un recipiente está en la parte superior de la pila de combustible, hay una cámara impelente y un muelle de retención (no mostrados) que presionan hacia abajo el recipiente para mantenerlo en el sitio.

40 El óxido metálico específico para utilizar en la atenuación de la hidrogenación secundaria puede seleccionarse de los óxidos de Ni, Fe, Sn, Bi, Cu, Co, Cr y Mn. El óxido metálico está presente típicamente en cada varilla de combustible en una cantidad de hasta aproximadamente 15 g, más habitualmente hasta aproximadamente 12 g, por ejemplo 2 a 10 g.

45 El óxido metálico específico a elegir debe de estar basado en si el óxido metálico reacciona con hidrógeno suficientemente rápido. La rapidez de esta reacción debe ser tal que la velocidad sea suficientemente rápida para que pueda contrarrestar la velocidad a la que se produce hidrógeno en la reacción directa.

Un factor adicional en la elección de óxido metálico es si la relación de equilibrio hidrógeno:vapor es suficientemente rica en vapor para impedir la hidrogenación secundaria. Generalmente, si la presión de vapor es mayor de aproximadamente un 5 % de la presión de hidrógeno, se cree que puede evitarse la hidrogenación.

50 Generalmente, se emplean los óxidos de hierro, níquel, estaño, bismuto y cobre. Se emplea típicamente óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cuando el óxido metálico ha de situarse en el espacio de columna de pastilla de combustible ya que minimiza la absorción de neutrones parasitaria por la introducción de óxido metálico en el núcleo. Se emplea típicamente óxido de cobre (CuO) cuando el óxido metálico ha de situarse en la parte inferior o en la parte superior de la columna de combustible donde la absorción de neutrones parasitaria no es una consideración primaria. Pueden emplearse también óxidos de isótopos específicos de estos materiales que minimicen la absorción parasitaria.

### Ejemplo

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la presente invención.

60 Se han realizado ensayos donde se disponía una tira de circonio en un espacio confinado dentro de un recipiente de acero inoxidable e hidrógeno admitido en el espacio confinado a través de un orificio muy pequeño en el recipiente. Se mostró que la tira estaba masivamente hidrogenada en el plazo de un día a 400 °C. Sin embargo, cuando estaban presentes óxidos metálicos específicos dentro del espacio confinado, además de la tira de circonio, no era evidente hidrogenación cuando se ensayaba en las mismas condiciones de configuración y ensayo. Se realizaron los ensayos con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y SnO<sub>2</sub>.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento de fabricación de una varilla de combustible, que comprende la etapa de proporcionar una cantidad eficaz de un óxido metálico en la varilla de combustible para causar la generación de vapor en cantidades suficientes para atenuar la hidrogenación secundaria, en el que el óxido metálico está presente en forma de pastillas individuales en forma de pila de pastillas de combustible (10), o en forma de obleas, en las que las pastillas individuales u obleas están entre las pastillas de combustible.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición del óxido metálico está presente en una cantidad mediante la cual la fracción de hidrogenación está por encima de la condición de equilibrio para que el par metal/óxido metálico dé como resultado una reacción inversa que ocurre entre el hidrógeno y el óxido metálico para generar vapor.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico se selecciona de óxidos de hierro, níquel, estaño, bismuto, cobre, cobalto, cromo, manganeso y combinaciones de dichos óxidos.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el óxido metálico es óxido de bismuto.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico está presente en una cantidad en el intervalo de hasta 10 g por varilla de combustible.

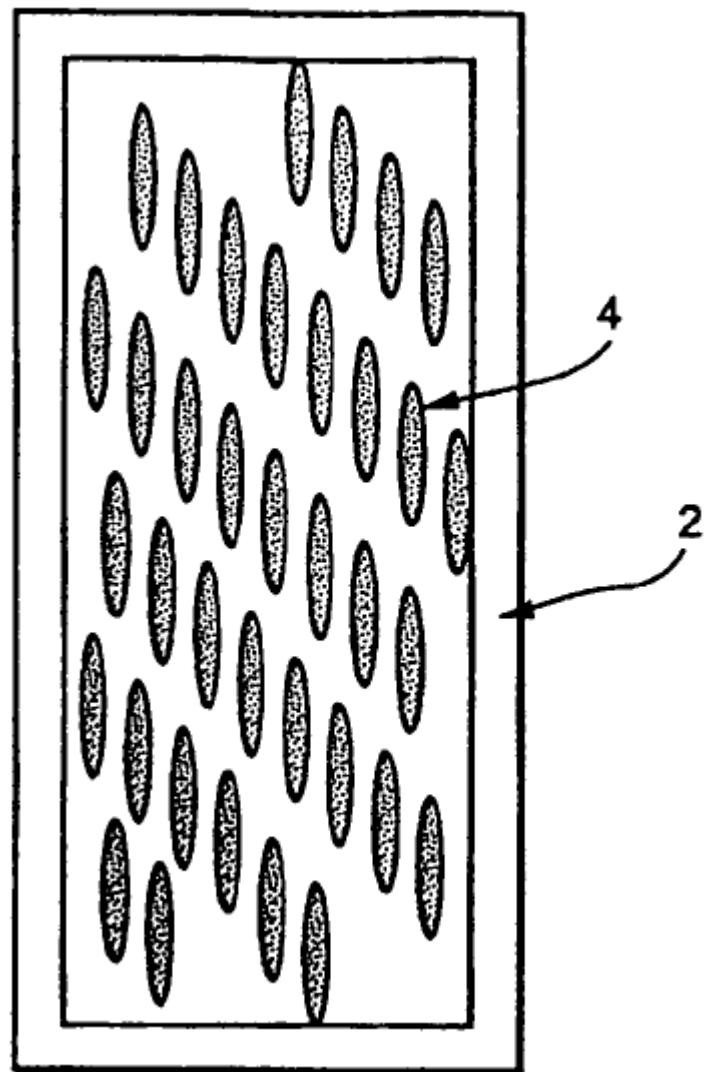


Fig. 1

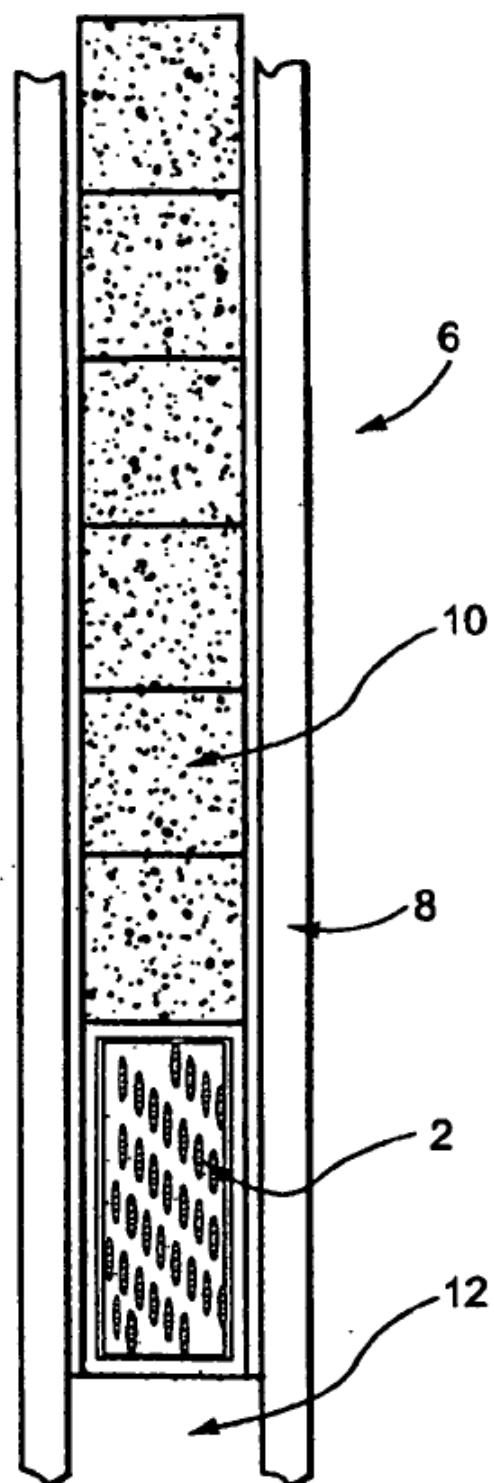


Fig. 2