



REPÚBLICA ARGENTINA
PODER EJECUTIVO NACIONAL
MINISTERIO DE PRODUCCIÓN

INSTITUTO NACIONAL de la PROPIEDAD INDUSTRIAL

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCION

AR110991B1

LA ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE PATENTES, CONFORME LO RESUELTO EN EL EXPEDIENTE RESPECTIVO Y EN VIRTUD DE LO DISPUESTO POR LA LEY 24.481 (T.O.1996), Y SU DECRETO REGLAMENTARIO (DECRETO 260/96, ANEXO II), EXTIENDE EN NOMBRE DE LA NACIÓN ARGENTINA EL PRESENTE TÍTULO A CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS; UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL; UNIVERSIDAD NACIONAL DE GRAL SAN MARTIN; COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA. INVENTOR / ES RUBIOLO, GERARDO HECTOR; LANZANI, LILIANA ALICIA; KNIZNIK, LAURA; GARGANO, PABLO HUGO; FORTI, MARIANO DANIEL; FERREIROS, PEDRO ANTONIO; ALONSO, PAULA REGINA.

QUE ACREDITA LA CONCESIÓN DE PATENTE DE INVENCION SOBRE: ALEACIÓN DE CIRCONIO CON RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y TEMPERATURA DE SERVICIO MEJORADA PARA USAR EN EL REVESTIMIENTO DEL COMBUSTIBLE Y LAS PARTES ESTRUCTURALES DEL NÚCLEO DE UN REACTOR NUCLEAR
CUYA DOCUMENTACIÓN ANEXA ES COPIA FIEL DE LA DEPOSITADA EN EL INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL CONFORME A LO ESTABLECIDO EN EL ART. 35 DE LA LEY 24.481 (DECRETO 260/96 - ANEXO I), EL TÉRMINO POR EL QUE SE ACUERDA LA PATENTE ES POR VEINTE AÑOS IMPRORROGABLES CONTADOS A PARTIR DE LA PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD, POR LO CUAL EXPIRARÁ EL DÍA: 21 DE FEBRERO DE 2038.

BUENOS AIRES, 31 DE AGOSTO DE 2021.



Patentes de Invención
Modelos de Utilidad



Marcas



Modelos y Diseños
Industriales



Transferencia de
Tecnología



Información
Tecnológica

MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION

Sobre:

**“ALEACIÓN DE CIRCONIO CON RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y
TEMPERATURA DE SERVICIO MEJORADA PARA USAR EN EL
REVESTIMIENTO DEL COMBUSTIBLE Y LAS PARTES
ESTRUCTURALES DEL NÚCLEO DE UN REACTOR NUCLEAR”**

Solicitada por:

Comisión Nacional de Energía Atómica (80%),
con domicilio en Av. Del Libertador 8250, Ciudad Autónoma de Buenos Aires

Universidad Nacional de Gral San Martín (10%),
con domicilio en Yapeyú 2068, Billinghamurst, Provincia de Buenos Aires

Universidad Tecnológica Nacional (5%),
con domicilio en Sarmiento 440, Ciudad Autónoma de Buenos Aires

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (5%),
con domicilio en Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires

Inventores:

Paula Regina ALONSO

Pedro Antonio FERREIRÓS

Mariano Daniel FORTI

Pablo Hugo GARGANO

Laura KNIZNIK

Liliana Alicia LANZANI

Gerardo Héctor RUBIOLO

Por el plazo de:

20 años

TÍTULO Y CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

- [1] La presente invención se refiere a una aleación de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejorada para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear.
- [2] La aleación presenta pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta) para la utilización en zonas de elevado flujo neutrónico de los reactores nucleares, y se caracteriza por una elevada resistencia a la corrosión y baja absorción de hidrógeno al ser utilizada con una microestructura de matriz α -Zr (hcp) y distribución uniforme de precipitados β (bcc) con elevado contenido en Nb y Ta. El agregado de Ta le confiere una estabilidad microestructural (α -Zr + β) a temperaturas de servicio superiores respecto las aleaciones base circonio utilizadas hasta el momento (α -Zr + β -Nb).
- [3] La presente invención abarca la composición química de la aleación y no incluye el método de procesamiento requerido para lograr la microestructura de óptimas características de resistencia a la corrosión (α -Zr + β).
- [4] El campo técnico al cual pertenece la presente invención es la metalurgia, más precisamente las aleaciones base circonio con aplicación a la industria nuclear.

ESTADO DE LA TÉCNICA Y PROBLEMAS A SOLUCIONAR

- [5] Las aleaciones utilizadas como estructura de los elementos combustibles en los reactores nucleares del tipo PWR (reactor de agua a presión) y BWR (reactor de agua en ebullición) eran comúnmente las aleaciones Zircaloy-2 (% en peso: 1,20-1,70 %Sn, 0,07-0,20 %Fe, 0,05-1,15 %Cr, 0,03-0,08 %Ni, 900-1500 ppm O, y el resto de Zr) y Zircaloy-4 (% en peso: 1,20-1,70 %Sn, 0,18-0,24 %Fe, 0,07-1,13 %Cr, <0,007 %Ni, 900-1500 ppm O, y el resto de Zr). La necesidad de mejorar el rendimiento económico de los reactores nucleares a través de un incremento en el quemado del combustible con mayores niveles de temperatura, presión de agua y vapor, produjeron un incremento en la degradación de las aleaciones por corrosión [Patente [EP1930454A1](#)]. Algunas patentes propusieron modificaciones de las aleaciones agregando bajas cantidades de aleantes como V, Mo, Cu, Mn y Ta, (por ejemplo de Ta utilizan porcentajes en peso inferiores al 0,2 %) pero siempre manteniendo los

contenidos de Sn y aumentando el Fe, lo cual es negativo para la resistencia a la corrosión [Patentes [US5017336](#), [US5196163](#), JP63035751, [US6261516B1](#), [FR2769637](#)].

- [6] En consecuencia, en las últimas décadas, aleaciones con mayor resistencia a la corrosión y baja absorción de hidrógeno lograron reemplazarlas, por ejemplo: Zirloy (Zr-1%Nb-1%Sn), M5 (Zr-1%Nb), E110 (Zr-1%Nb), (% en peso). Las dos últimas aleaciones se diferencian en el contenido de impurezas, en los elementos de aleación (por ejemplo, oxígeno), y en el proceso de fabricación y acabado final de la superficie. Ante la evidencia de que el contenido de Sn afecta la resistencia a la corrosión, este elemento fue eliminado en las aleaciones tipo M5 y tipo E110; lo cual las distingue respecto de las aleaciones de Zircaloy y Zirloy [Patentes [US5648995](#), [ES00966213T](#), [US2016/0304991A1](#)]. El nivel crítico de oxidación donde la aleación se fragiliza es función de la temperatura de oxidación y la concentración de hidrógeno [Y. Yan, T.A. Burtseva, M.C. Billone, J. Nucl. Mat. 393(2009)433]. Ejemplos de patentes que proponen aleaciones que minimizan la incorporación de hidrógeno y aumentan la resistencia a la corrosión: La [US9481921B2](#) de % en peso 1-1,4 %Nb, 0,1-0,3 %Sc con diferentes combinaciones de otros aleantes de valores inferiores al 0,3 % en los elementos Al, Sn, Fe, Cu y el resto de Zr, y la [US2011/0158374A1](#) de % en peso 0,8-1,3 %Nb, < 1600 ppm O, 50-250 ppm Fe, < 200 ppm C, < 120 ppm Si.
- [7] Otras patentes se centraron en modificar los aleantes para superar determinadas propiedades mecánicas como por ejemplo: una mayor resistencia a la termofluencia (creep) en las Patentes [EP1688508A1](#) y [US2016/0304991A1](#) (en esta última agregando bajos contenidos de % en peso; 0,01-0,2 %P y 0,01-0,15 %Ta), superiores valores de tensión de fluencia en las Patentes [US5972288A](#) y [US5985211A](#).
- [8] En la Patente [US4649023](#) fue propuesta una aleación "Zirloy" de 0,5-2,0 %Nb, ≤1,5 %Sn, 0,25 % (Fe+Cr+Mo+V+Cu+W), resto de Zr, que mejora la resistencia a la corrosión en alta temperatura de vapor de agua controlando la microestructura con precipitados homogéneamente dispersos y de tamaño menor a 80 nm. Similares niveles de resistencia a la corrosión se sugieren en una aleación tipo Zirloy en la Patente [US5112573](#) con mayores contenidos de Fe, Cr y Ni respecto la aleación Zirloy. El método de producción de esta aleación

se detalla en la Patente [US5230758](#) en donde se mejora la economía de la producción, se posibilita el reciclado del Zircaloy y un control más simple de la composición. Recientemente, en la Patente [CN106929706A](#) se propuso una aleación con contenido reducido de Nb que mejora la resistencia a la corrosión respecto la aleación Zirlo en alta temperatura en ambientes de agua pura y también de agua con alto contenido de litio. La aleación contiene (% en peso); 0,36-0,69 %Nb, 0,21-0,40 %Fe, 0,10-0,20 %O, 0,01-0,09 %Cu o una combinación de 0,01-0,09 %Cu y 0,01-0,20 %V y balance de Zr incluyendo sus impurezas.

- [9] La resistencia a la corrosión de aleaciones de circonio depende en gran parte de la presencia de partículas o precipitados de segunda fase en la aleación. Hasta el momento se conoce que una microestructura de matriz α -Zr y precipitados de β -Nb distribuidos uniformemente dan el mayor incremento de dicha resistencia [Patentes [EP1184472A](#), [ES2202235T3](#)].
- [10] Debido a que la elevada resistencia a la corrosión y reducida incorporación de hidrógeno en este tipo de aleaciones están básicamente reguladas por la precipitación de la segunda fase β -Nb, la temperatura máxima en donde la fase β -Nb aún es estable (temperatura monotectoide) marca el límite térmico que dichas aleaciones no deberían superar para evitar la degradación acelerada. Es decir que el incremento de la temperatura monotectoide es tecnológicamente un desafío en la actualidad.
- [11] La presente invención comprende la modificación de la composición química de una aleación de base circonio para incrementar el límite térmico de estabilidad microestructural α -Zr + β (temperatura monotectoide), posibilitando, desde el punto de vista de las aleaciones utilizadas estructuralmente, la adopción de mejoras en los reactores nucleares tales como: incrementar el nivel de seguridad de la instalación, elevar la temperatura de operación, aumentar el quemado del combustible, prolongar la vida útil de las aleaciones.

OBJETO DE LA INVENCION

- [12] El objeto de la presente invención se refiere a una aleación de circonio (Zr) con pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta), con resistencia a la

corrosión y temperatura de servicio, para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear.

- [13] La metodología para producir esta mejora en una aleación del tipo Zr - 1 % peso de Nb, es la adición de Ta (0,2 - 4,7 % peso), pudiendo inclusive superar el contenido de Nb o reemplazarlo parcialmente. La aleación propuesta posee pequeños contenidos de O, se limitan los contenidos de Fe por debajo de 900 ppm y Hf por debajo de 100 ppm (% en peso) y a su vez debe ser libre de Sn.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

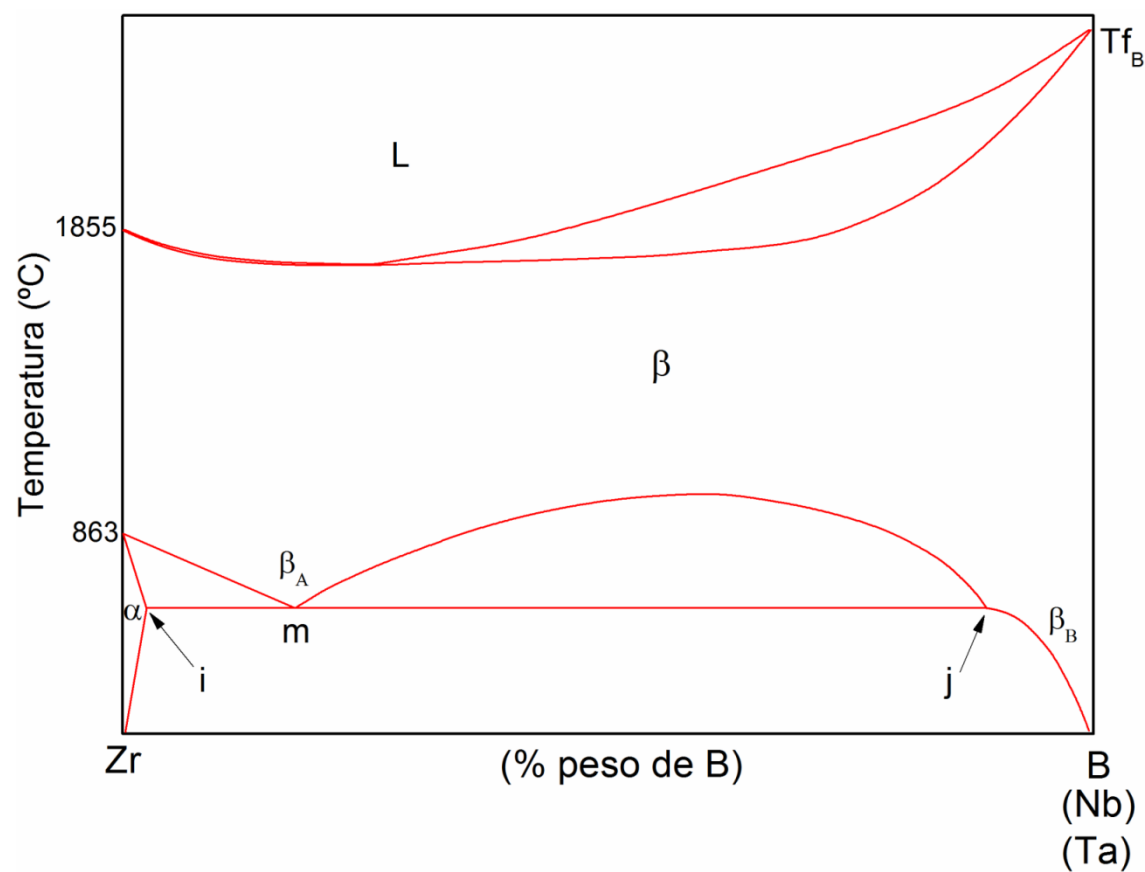
- [14] Figura 1: Micrografías de electrones secundarios tomadas por microscopía electrónica de barrido. a) Aleación Zr-1,05Nb, b) Aleación Zr-0,85Nb-0,20Ta, c) Aleación Zr-0,85Nb-0,40Ta.
- [15] Figura 2: Transformaciones de fase medidas por calorimetría diferencial de barrido en calentamiento a velocidad de 5 °C/min.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- [16] La presente invención comprende una aleación de composiciones en porcentaje en peso de 0,4-1,2 %Nb, 0,2-4,7 %Ta, 0,02-0,16 %O, < 900 ppm Fe, < 100 ppm Hf y el resto de Zr. Los diagramas de equilibrio de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta poseen campos similares tal como se observa en el diagrama de fases esquemático del párrafo [17] (Siendo el elemento "B": Nb o Ta). Los respectivos valores de temperatura y composición de los puntos indicados con las letras: "i" (máxima solubilidad del elemento B en α -Zr), "j" (máxima solubilidad de Zr en la fase β -B a temperatura monotectoide), "m" (punto monotectoide) y " T_{fB} " (Temperatura de fusión del elemento B) del diagrama de fases, se detallan en la Tabla I [Alloy Phase Diagrams Vol. 3, ASM Handbook, 1992, ASM International] en el párrafo [18]. De ambos diagramas de equilibrio, es importante destacar que la temperatura monotectoide es 180 °C mayor en el sistema binario Zr-Ta que en el Zr-Nb. Por lo tanto, las aleaciones binarias α -Zr + β -Ta son estables a mayores temperaturas que las aleaciones binarias α -Zr + β -Nb. A su vez, el diagrama binario de equilibrio de fases Nb-Ta tiene solubilidad total de ambos elementos en la fase β por lo que es esperable que

en el ternario Zr-Nb-Ta la estructura cristalina β admita átomos de forma sustitucional en una amplia combinación de composiciones de Nb y Ta.

[17] Esquema de los diagramas de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta



[18] Tabla I: Concentraciones y temperaturas de algunos puntos críticos de los diagramas de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta

Punto	Zr-Nb	Zr-Ta
	Concentración/Temperatura [%peso / °C]	Concentración/Temperatura [%peso / °C]
i	0,7 / 620	4 / 800
j	92,2 / 620	95 / 800
m	19 / 620	12,1 / 800
T_{f_B}	100 / 2477	100 / 3020

[19] Interesa identificar la composición en peso de la aleación binaria Zr-Ta tal que los porcentajes atómicos de fases ($\alpha + \beta$) resulten similares a los obtenidos con

la aleación binaria Zr-1Nb %peso. Utilizando los datos de Tabla I y aplicando la regla de la palanca a la temperatura monotectoide, se obtiene para la aleación binaria Zr-1Nb %peso una proporción atómica de 99,68 % fase α y 0,32 % fase β . Luego, utilizando la misma metodología de cálculo, esa proporción atómica de fases se obtiene en la aleación binaria Zr-Ta si su composición en peso es Zr-4,54Ta. La importante diferencia entre las mencionadas aleaciones binarias, es que la Zr-4,54Ta presenta la temperatura monotectoide a 800 °C y la Zr-1Nb a 620 °C.

- [20] En base a estos dos extremos de las aleaciones binarias Zr-4,54Ta y Zr-1Nb con semejantes microestructuras, es posible diseñar una combinación intermedia de una aleación ternaria Zr-Nb-Ta en donde las temperaturas monotectoides se encontrarán entre 620 °C y 800 °C en función de los porcentajes que se utilicen de cada uno de los elementos.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

- [21] Para cuantificar la elevación de temperatura monotectoide que produce el aleante Ta, fueron realizados experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB, también conocido por sus siglas en inglés “DSC”, “Differential Scanning Calorimetry”) para la aleación objeto de la presente invención con diferentes composiciones. A continuación, se describen los experimentos y resultados obtenidos.
- [22] Se fundieron en un horno eléctrico de electrodo no consumible tres variantes de la aleación, de composición: Zr-1,05Nb, Zr-0,85Nb-0,20Ta y Zr-0,85Nb-0,40Ta (% peso). Las impurezas del Zr esponja utilizado fueron 148 ppm de Fe y 68 ppm Hf. Las variantes se templaron a 1080 °C y luego se trataron térmicamente en vacío a 570 °C durante 160 días. El tratamiento prolongado permite alcanzar el equilibrio de las fases presentes y a su vez engrosar la fase β para facilitar su observación.
- [23] Para la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, también conocido por sus siglas en inglés “SEM”, “Scanning Electron Microscopy”) las superficies de las variantes de la aleación fueron pulidas mecánicamente con papeles esmeriles hasta granulometría 1000 y luego atacadas químicamente con 45 ml de Glicerina, 45 ml de H₂SO₄ y 10 ml de HF.

- [24] En la Figura 1 se muestran las metalografías de las variantes de la aleación. Los puntos claros pertenecen a la segunda fase formada durante el tratamiento térmico prolongado. Esta segunda fase se ordena formando líneas en determinados planos cristalinos. Los cambios de direcciones se deben a la microestructura formada durante el temple, el cual produce “agujas” en diferentes direcciones. En la Figura 1a, se puede observar el límite entre dos agujas decorado con mayores tamaños de partículas. En el interior de las agujas se observan las líneas formadas por las partículas más finas.
- [25] Se realizaron ensayos de CDB en las tres variantes de la aleación mencionadas, en la Figura 2 se presentan las mediciones en calentamiento a una velocidad de 5 °C/min. La aleación Zr-1,05Nb posee dos transformaciones indicadas como (1) y (2) respectivamente, y se detallan las transformaciones producidas en cada caso. Para las variantes de la aleación con agregado de Ta, puede verse que se mantienen estas dos transformaciones y en especial la primera transformación eleva considerablemente su temperatura (inicio del pico endotérmico). Por lo tanto, se verifica que el agregado del tercer aleante Ta permite incrementar la temperatura monotectoide del sistema binario Zr-Nb.

A continuación, siguen 2 reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera en que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

- 1) Una aleación de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejorada para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear, caracterizada porque comprende una composición como la que sigue:

Niobio (Nb), entre 0,4 y 1,2 % en peso;
Tantalio (Ta), entre 0,2 y 4,7 % en peso;
Oxígeno (O), entre 0,02 y 0,16 % en peso;
Hierro (Fe), hasta 900 ppm;
Hafnio (Hf), hasta 100 ppm; y
el resto hasta el 100% en peso es circonio (Zr).

- 2) La aleación de circonio según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende preferentemente una composición como la que sigue:

Niobio (Nb), entre 0,4 y 1,2 % en peso;
Tantalio (Ta), entre 0,2 y 2,7 % en peso;
Oxígeno (O), entre 0,02 y 0,15 % en peso;
Hierro (Fe), hasta 500 ppm;
Hafnio (Hf), hasta 100 ppm; y
el resto hasta el 100% en peso es circonio (Zr).

Ing. Edgardo S. ALANIZ

Agente de la Propiedad Industrial

Matrícula N° 2282

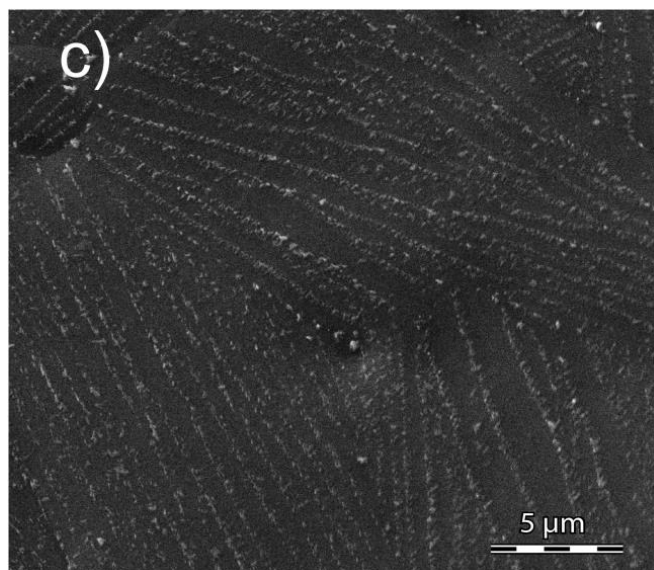
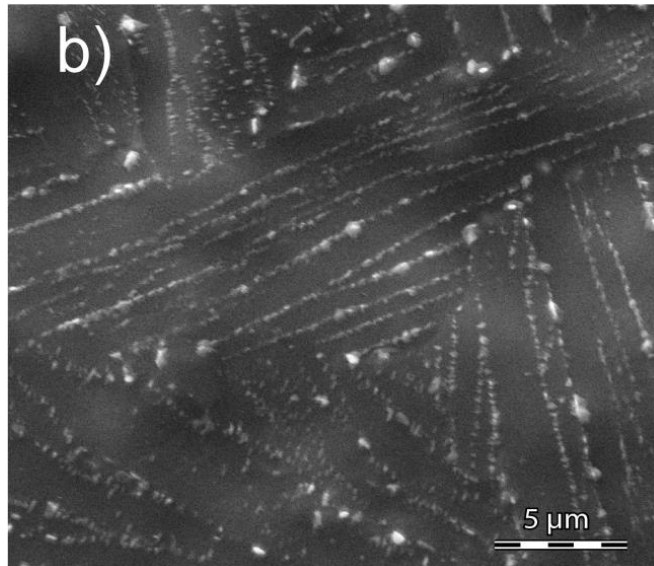
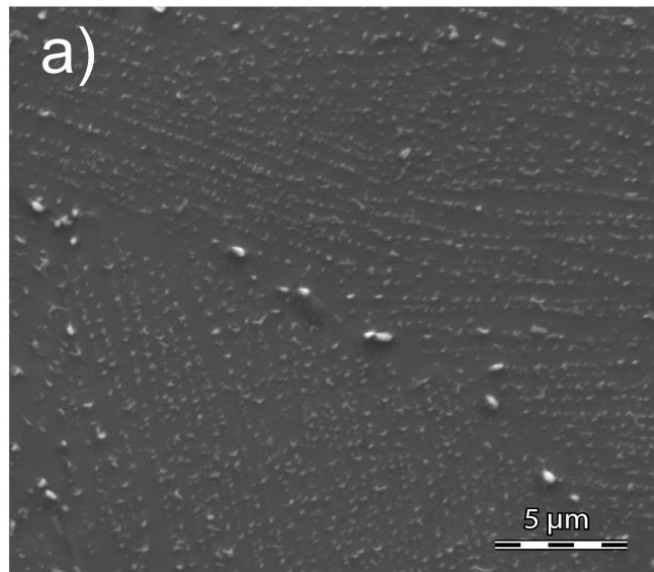


Figura 1

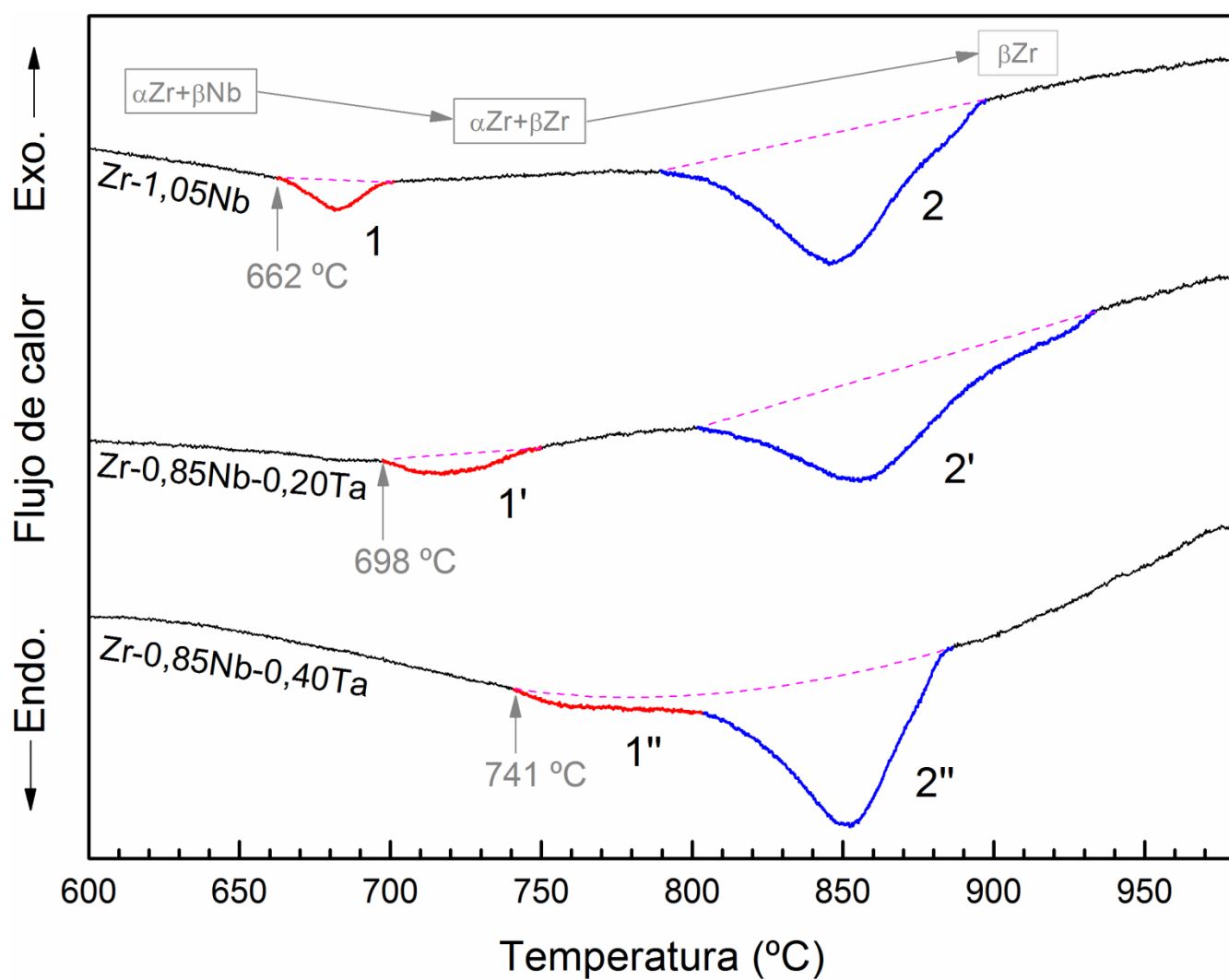


Figura 2



REPÚBLICA ARGENTINA

(10) PATENTE DE INVENCION

(11) RESOLUCION NÚMERO: AR110991B1

(--) DISPOSICION GDE NÚMERO: DI-2021-270-APN-ANP#INPI

(24) FECHA DE RESOLUCION: 31/08/2021

(--) FECHA DE VENCIMIENTO: 21/02/2038

(21) ACTA NÚMERO: P20180100400

(22) FECHA PRESENTACION: 21/02/2018

(51) INT.CL.7 : C22C 16/00

(30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARÍS

(54) TÍTULO : ALEACION DE CIRCONIO CON RESISTENCIA A LA CORROSION Y TEMPERATURA DE SERVICIO MEJORADA PARA USAR EN EL REVESTIMIENTO DEL COMBUSTIBLE Y LAS PARTES ESTRUCTURALES DEL NÚCLEO DE UN REACTOR NUCLEAR

(71) TITULAR :

CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
UNIVERSIDAD NACIONAL DE GRAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA

---- CON RESIDENCIA EN : -

GODOY CRUZ 2290 CABA, (C1425FQB), País AR

SARMIENTO 440 CABA, (C1041AAJ), País AR

YAPEYÚ 2068 BILLINGHURST, Provincia de Buenos Aires (1650), País AR

AV. DEL LIBERTADOR 8250 CABA, (C1429BNP), País AR

(74) AGENTE : 2282



INPI

INSTITUTO NACIONAL
DE PROPIEDAD INDUSTRIAL
ARGENTINA