

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 191**

51 Int. Cl.:

G21C 3/07 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 41/51 (2006.01)
C04B 41/52 (2006.01)
C04B 41/88 (2006.01)
C04B 41/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2019** **PCT/US2019/061947**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2020** **WO20106606**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2019** **E 19886846 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3884503**

54 Título: **RECUBRIMIENTOS Y MODIFICACIONES DE SUPERFICIE PARA REFORZAR UN REVESTIMIENTO DE SIC DURANTE EL FUNCIONAMIENTO EN REACTORES DE AGUA LIGERA**

30 Prioridad:
20.11.2018 US 201816196005

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:
WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC
(50.0%)
1000 Westinghouse Drive, Suite 141
Cranberry Township, PA 16066, US y
WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION
(50.0%)

72 Inventor/es:
LAHODA, EDWARD J.;
XU, PENG;
OELRICH, ROBERT L., JR.;
YEOM, HWASUNG y
SRIDHARAN, KUMAR

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 988 191 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

5 RECUBRIMIENTOS Y MODIFICACIONES DE SUPERFICIE PARA REFORZAR UN REVESTIMIENTO DE SIC DURANTE EL FUNCIONAMIENTO EN REACTORES DE AGUA LIGERA

APOYO GUBERNAMENTAL

10 Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno de EE. UU. bajo DE-NE0008800, DE-NE0008300 y DE-NE0008222, otorgados por el Departamento de Energía (DOE). El gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos sobre la invención.

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

15 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente de utilidad de los Estados Unidos número de serie 16/196,005 presentada el 20 de noviembre de 2018.

ANTECEDENTES

20 1. Campo

[0001] Esta invención se refiere en general a reactores nucleares y más particularmente a revestimientos de carburo de silicio en reactores nucleares de agua ligera en funcionamiento.

25 2. Técnica relacionada

En un reactor nuclear de agua ligera típico, tal como un reactor de agua a presión (PWR), el núcleo del reactor incluye un gran número de conjuntos de combustible, cada uno de los cuales está compuesto por una pluralidad de elementos combustibles alargados o barras de combustible. Los conjuntos de combustible varían en tamaño y diseño según el tamaño deseado del núcleo y el tamaño del reactor. Cada una de las barras de combustible contiene material fisiónable de combustible nuclear, tal como al menos uno de dióxido de uranio (UO_2), dióxido de plutonio (PuO_2), dióxido de torio (ThO_2), nitrato de uranio (UN) y siliciuro de uranio (U_3Si_2) o mezclas de los mismos. Al menos una parte de las barras de combustible también puede incluir material absorbente de neutrones, tal como boro o compuestos de boro, gadolinio o compuestos de gadolinio, erbio o compuestos de erbio y similares. El material absorbente de neutrones puede estar presente sobre o dentro de pastillas en forma de una pila de pastillas de combustible nuclear. También se pueden utilizar formas anulares o de partículas de combustible.

Cada una de las barras de combustible tiene un revestimiento que actúa como contención para contener el material fisiónable. El revestimiento de cada barra de combustible tiene un tapón o tapa colocado en cada extremo. Además, en la barra de combustible se proporciona un dispositivo de sujeción, tal como un resorte metálico, para mantener la configuración de la pila de pastillas de combustible nuclear. La figura 1 ilustra un diseño de la técnica anterior de una barra de combustible que muestra un revestimiento 12 a base de circonio con tapones extremos 16, que tienen colocados dentro del revestimiento 12, una pila de pastillas de combustible 10 y un dispositivo de sujeción de resorte 14. Uno de los tapones de extremo 16, es decir, el que está colocado más cerca del dispositivo de sujeción de matriz 14, se denomina típicamente tapón de extremo superior. Las barras de combustible están agrupadas en una matriz que está organizada para proporcionar un flujo de neutrones en el núcleo suficiente para soportar una alta tasa de fisión nuclear y, por tanto, la liberación de una gran cantidad de energía en forma de calor. Se bombea un refrigerante, como agua, a través del núcleo del reactor para extraer el calor generado en el núcleo del reactor para la producción de trabajo útil como la electricidad.

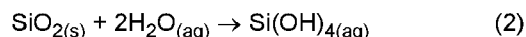
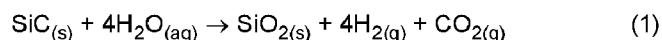
El revestimiento de las barras de combustible puede estar compuesto de circonio (Zr) y puede incluir hasta aproximadamente un dos por ciento en peso de otros metales, como niobio (Nb), estaño (Sn), hierro (Fe) y cromo (Cr). Los recientes avances en la técnica han proporcionado un revestimiento para barras de combustible compuesto de un material que contiene cerámica, tal como carburo de silicio (SiC). Se ha demostrado que el SiC exhibe propiedades deseables en accidentes que van más allá de la base de diseño, por ejemplo, una temperatura superior a 1200 °C y, por lo tanto, puede considerarse un material de construcción adecuado para revestimientos de barras de combustible nuclear. Sin embargo, mantener la impermeabilidad al gas de fisión durante la flexión inducida por manipulación, accidentes o fenómenos naturales, como terremotos, es difícil debido a la inelasticidad natural de los materiales cerámicos en general. También es difícil fijar tapones finales en tubos de SiC de manera económica y de alto rendimiento, logrando un sellado hermético a temperaturas superiores a 1200°C. Se ha intentado el uso de una funda interior compuesta de una aleación de Zr envuelta con fibras de SiC, pero ha fracasado debido a la corrosión excesiva encontrada durante la infiltración química de vapor (CVI) cuando el SiC se deposita dentro y sobre las fibras de SiC para mantenerlas unidas. Por lo tanto, siguen existiendo cuestiones relacionadas con el revestimiento

de las barras de combustible nuclear, incluida la corrosión del tubo de Zr a temperaturas asociadas con el núcleo de un reactor nuclear de agua, por ejemplo, de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1200°C, y las condiciones químicas, por ejemplo, gas que contiene H₂, Cl₂ y HCl, encontrados durante el proceso CVI.

También se ha intentado realizar el devanado de SiC por separado, someterlo a CVI y luego encajarlo sobre el tubo de Zr. Sin embargo, este enfoque también presenta problemas. Por ejemplo, el espacio entre el tubo de Zr y la matriz compuesta de SiC forma una barrera adicional de transferencia de calor dentro de la capa de revestimiento, lo que podría causar que la línea central del combustible se derrita a las tasas de generación de calor lineal muy altas que encuentra el combustible nuclear (normalmente superiores a 5 kw/pies). Debido a que los extremos no están cubiertos, existe la posibilidad de que el tubo de Zr se deslice del manguito compuesto de SiC y proporcione una vía para que el vapor a alta temperatura y otros gases se infiltren debajo del compuesto de SiC y ataquen el tubo de aleación de Zr.

Sin embargo, los compuestos de SiC-SiC se están convirtiendo en los principales candidatos para sustituir la aleación de Zr en los reactores de agua ligera (LWR) como material de revestimiento de combustible tolerante a accidentes (ATF). Se espera que los compuestos de SiC extiendan el tiempo de resistencia a un accidente por pérdida de refrigerante (LOCA) y otros posibles escenarios de accidente en virtud de su resistencia a la corrosión por vapor a alta temperatura, su excelente resistencia a altas temperaturas y su buena estabilidad a la radiación. La investigación y el desarrollo de compuestos de SiC-SiC se han centrado en las áreas de fabricación, unión de tapas finales, escalabilidad y pruebas de alta temperatura.

Un diseño del revestimiento de SiC consiste en un compuesto interno de SiC-SiC (fibras/matriz de SiC) para brindar resistencia mecánica y un recubrimiento externo monolítico de SiC para mejorar la resistencia a la corrosión y servir como barrera impermeable a los gases de fisión. Sin embargo, la corrosión hidrotermal acuosa del SiC en el agua refrigerante es una preocupación importante en condiciones normales de funcionamiento del LWR. Esto se demuestra en los datos mostrados en la FIG. 2, que muestra una pérdida de peso y espesor de SiC en entornos LWR acuosos prototípicos. Este efecto se atribuye a la disolución de la fase de sílice formada debido a la oxidación del SiC en los refrigerantes del reactor. Una probable reacción de formación de sílice y vía de disolución es la siguiente:



La alta actividad de oxígeno en el agua refrigerante debido al oxígeno disuelto y la radiólisis del agua, y el daño por radiación pueden acelerar la corrosión hidrotermal y la recesión de la superficie del revestimiento de SiC. Un enfoque para mitigar la corrosión del SiC es controlar la química del agua refrigerante. En la Figura 2 se ilustran las siguientes químicas del agua simuladas de un reactor nuclear: PWR a una temperatura de 330°C que tiene 3,57 ppm de H₂ y un pH de 7,2; BWR-HWC a una temperatura de 290°C con 0,3 ppm H₂ y un pH de 5,6; y BWR-NWC a una temperatura de 290°C con 1,0 ppm de O₂ y un pH de 5,6. Como se demuestra en la FIG. 2, disolver hidrógeno en agua, por ejemplo, puede reducir la corrosión, aunque la corrosión continúa sucediendo a un ritmo más lento y con defectos microestructurales (por ejemplo, SiC amorfo), si están presentes.

Además, se ha observado que los tubos de compuesto de matriz cerámica (CMC) de SiC puro son susceptibles a microfisuras y pueden perder hermeticidad durante su manipulación y el transporte. La publicación de la solicitud de patente US n° 2017/0159186 A1 describe un revestimiento multicapa que incluye una combinación de componentes metálicos y cerámicos. Una capa interior forma una estructura de revestimiento, una capa intermedia incluye un compuesto cerámico o compuesto que contiene cerámicos compuestos de fibras trenzadas o tejidas y un material matriz, y una capa exterior está compuesta de metal o aleación de metal. Por lo tanto, se necesita un nuevo diseño de revestimiento de SiC que utilice un recubrimiento metálico o cerámico en el exterior del revestimiento de SiC para mitigar los problemas de corrosión y hermeticidad.

En el pasado ha habido éxito en la aplicación de recubrimientos sobre compuestos de matriz de SiC para aplicaciones aeroespaciales, es decir, recubrimientos por pulverización de plasma de diversos óxidos (por ejemplo, óxido de itrio, alúmina, circonita). De acuerdo con la invención, se pueden aplicar recubrimientos similares al revestimiento de SiC para mejorar los problemas de corrosión y hermeticidad.

RESUMEN

En un aspecto, la invención proporciona un revestimiento compuesto de carburo de silicio como se reivindica en la reivindicación 1.

En determinadas realizaciones, la invención de este modo un recubrimiento de aluminio aplicado a la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio y un recubrimiento de aleación de FeCrAl aplicado al recubrimiento de aluminio; o un recubrimiento entremezclado que comprende una aleación de Al_4C_3+Si y Fe-Al aplicada a la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio, un recubrimiento de aleación de FeCrAl aplicado al recubrimiento entremezclado y un recubrimiento de Cr_2O_3 aplicado al recubrimiento de aleación de FeCrAl; o una capa de CrN aplicada a la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio y una capa de cromo aplicada a la capa de CrN, y una o más capas adicionales de capas alternas de CrN y cromo.

En otro aspecto, la invención proporciona un método, tal como se reivindica en la reivindicación 2, para preparar un revestimiento compuesto de carburo de silicio para su uso en un reactor nuclear de agua ligera.

En ciertas realizaciones, la invención incluye de este modo depositar un recubrimiento de aluminio en la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio, y depositar un recubrimiento de aleación de FeCrAl sobre el recubrimiento de aluminio; o depositar una capa de CrN sobre la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio y depositar una capa de cromo sobre la capa de CrN, y depositar una o más capas adicionales de capas alternas de CrN y cromo sobre la misma;

En ciertas realizaciones, cuando el método incluye depositar el recubrimiento de aluminio sobre la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio y depositar un recubrimiento de aleación de FeCrAl sobre el recubrimiento de aluminio, el método comprende además tratar térmicamente el recubrimiento. Este puede comprender formar un recubrimiento entremezclado que comprende Al_4C_3+Si y una aleación de Fe-Al aplicada a la superficie exterior del sustrato de carburo de silicio, un recubrimiento de aleación de FeCrAl aplicado al recubrimiento entremezclado y un recubrimiento de Cr_2O_3 aplicado al recubrimiento de aleación de FeCrAl. La etapa de tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura de 500 a 600 °C.

El recubrimiento se puede aplicar mediante un proceso seleccionado a partir del grupo que consiste en pulverización en frío, pulverización térmica, deposición física de vapor, pulverización catódica reactiva con DC y recubrimiento en suspensión.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se puede obtener una comprensión adicional de la invención a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas cuando se leen conjuntamente con los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 es un esquema simplificado de un diseño de barra de combustible para un reactor nuclear de la técnica anterior al que se puede aplicar esta invención;

La figura 2 es un gráfico que ilustra la pérdida de peso de CVD-SiC en ensayos de agua en autoclave para diversas químicas del agua;

La figura 3A es un esquema simplificado de una arquitectura de recubrimiento multicapa de un recubrimiento de aleación de FeCrAl pulverizada en frío con una capa de unión de aluminio depositada sobre un sustrato de SiC, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención; y 3B es un esquema simplificado de la arquitectura de recubrimiento multicapa de la FIG. 3A después del tratamiento térmico, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención;

La figura 4 es un esquema simplificado de una arquitectura de recubrimiento multicapa que tiene capas de recubrimiento alternas de Cr y CrN sobre un sustrato de SiC, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención;

La figura 5 es un gráfico que ilustra la energía libre de formación para los óxidos de Zr e Y; y

La figura 6A es un esquema simplificado de una arquitectura de recubrimiento multicapa de una capa de YSi depositada mediante deposición física de vapor sobre un sustrato de SiC, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención; y la figura 6B es un esquema simplificado de la arquitectura de recubrimiento multicapa de la FIG. 6A después del tratamiento térmico, que incluye una capa de $Y_2Si_2O_7$, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

DESCRIPCIÓN DE LA REALIZACIÓN PREFERENTE

La invención proporciona nuevos revestimientos compuestos de matriz cerámica (CMC) de SiC con recubrimientos metálicos, cerámicos y/o multicapa aplicados en la superficie exterior para mejorar la resistencia a la corrosión y la protección de la hermeticidad. Los materiales de recubrimiento incluyen uno o más materiales seleccionados entre aleaciones de FeCrAl, Y, Zr y Al-Cr, Cr_2O_3 , ZrO_2 y otros óxidos, carburos de cromo, silicatos y siliciuros de CrN, Zr e Y. Los recubrimientos se aplican empleando una variedad de tecnologías conocidas de tratamiento de superficies que incluyen pulverización en frío, proceso de pulverización térmica, proceso de deposición física de vapor (PVD) y recubrimiento en suspensión.

SiC-SiC tiene una excelente resistencia a altas temperaturas y a la oxidación, y una respuesta al daño por radiación bien documentada. Por lo tanto, es una excelente opción para componentes centrales y revestimientos de combustible LWR desde el punto de vista de la tolerancia a accidentes. Sin embargo, SiC-SiC también exhibe una notable corrosión por agua acuosa en condiciones operativas normales de LWR debido a la inestabilidad termodinámica del dióxido de silicio en este entorno. Además, el tubo CMC de SiC puro también es susceptible de sufrir microfisuras debido a su naturaleza frágil.

Las nuevas características de la invención abordan los problemas e inquietudes anteriormente mencionadas, además de proporcionar un revestimiento de SiC mejorado.

El revestimiento de SiC según la invención consiste en nuevos recubrimientos metálicos o cerámicos o de múltiples capas en el exterior del revestimiento, por ejemplo, en la superficie exterior. En determinadas realizaciones, se deposita un recubrimiento de aleación de FeCrAl sobre un revestimiento de SiC. El recubrimiento de aleación de FeCrAl está conectado, por ejemplo, depositado indirectamente sobre el revestimiento de SiC, depositándolo sobre una capa de unión de aluminio que se aplica directamente al revestimiento de SiC.

La figura 3A ilustra una arquitectura de recubrimiento multicapa 20 que tiene un sustrato de SiC 21 con una superficie exterior 25 y un recubrimiento de aleación de FeCrAl 28 depositado sobre el sustrato de SiC 21. Además, la arquitectura 20 ha depositado entre el sustrato de SiC 21 y el recubrimiento de aleación de FeCrAl 28 una capa de aluminio (Al) 23, por ejemplo, una película o capa delgada. La capa de Al 23 se deposita directamente sobre la superficie exterior 25 del sustrato de SiC 21 y el recubrimiento de aleación de FeCrAl 28 se deposita directamente sobre una superficie exterior 26 de la capa de Al 23, donde la capa de Al 23 sirve como capa de unión. La superficie exterior 29 del recubrimiento de aleación de FeCrAl 28 sirve como superficie exterior del SiC CMC, que puede estar en contacto con un refrigerante, tal como agua, bombeado a través del núcleo de un reactor nuclear.

Los nuevos recubrimientos metálicos o cerámicos o multicapa de la invención se pueden aplicar usando técnicas convencionales de recubrimiento por pulverización en frío. Por ejemplo, el recubrimiento 28 de aleación de FeCrAl se puede formar mediante una técnica de recubrimiento por pulverización en frío, y la capa 23 (unida) de Al proporciona una adhesión superior del recubrimiento 28 de aleación de FeCrAl (metálico) pulverizado en frío al sustrato 21 de SiC (cerámico).

Se puede lograr una mejora adicional de la adhesión sometiendo la arquitectura 20 depositada en la FIG.3A a un tratamiento térmico posterior a la deposición, por ejemplo, de aproximadamente 500°C a aproximadamente 600°C, que promueve la mezcla de la capa de Al 23 con el recubrimiento de aleación de FeCrAl 28 y el sustrato de SiC 21 para aumentar la resistencia de la unión, y producir un revestimiento de pulverización en frío de doble capa. HIGO. 3B ilustra además la arquitectura de recubrimiento multicapa 20 con tratamiento térmico. HIGO. 3B incluye el sustrato 21 de SiC y el revestimiento 28 de aleación de FeCrAl como se muestra en la FIG. 3A. Además, la FIG.3B muestra una capa intermedia entremezclada 30 colocada entre el sustrato de SiC 21 y el revestimiento de aleación de FeCrAl 28, que como resultado del tratamiento térmico, está compuesta de Al_4C_3+Si y aleación de Fe-Al. La capa intermedia 30 entremezclada se deposita directamente sobre la superficie exterior 25 del sustrato 21 de SiC. Se forma una capa de Cr_2O_3 32 en la superficie exterior 29 de la capa de revestimiento de aleación de FeCrAl 28, de modo que la superficie exterior 33 de la capa de Cr_2O_3 32 forma la superficie exterior del SiC CMC, que puede estar en contacto con un refrigerante, tal como agua, bombeada a través del núcleo de un reactor nuclear.

Como alternativa a la deposición por pulverización en frío, en la invención se puede utilizar un proceso de pulverización térmica. El proceso de pulverización térmica generalmente incluye fundir la alimentación de polvo mediante una fuente de calor concentrada para formar partículas fundidas y pulverizar las partículas fundidas sobre la superficie de un sustrato para formar un recubrimiento denso. El proceso es utilizado ampliamente en la industria para la deposición de recubrimientos cerámicos sobre sustratos cerámicos y metálicos duros. Asimismo, se puede utilizar pulverización térmica para depositar materiales de recubrimiento cerámicos y metaloides como Cr, Y, Zr, Cr_2O_3 , ZrO_2 , Cr_3C_2 , $CrSi_2$, $Y_2Si_2O_7$, $Y_2Si_3O_9$ y YSi_2 sobre revestimiento de SiC de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

Por ejemplo, $Y_2Si_2O_7$ es muy estable en refrigerantes LWR ya que el silicio (Si) altamente inmóvil en las fases de silicato de los sistemas de agua a alta temperatura. Los coeficientes de expansión térmica de $Y_2Si_2O_7$ y SiC son similares, es decir, entre 4 y $5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ para $Y_2Si_2O_7$ y $4,3$ a $5,4 \times 10^{-6} / ^\circ C$ para SiC, lo que indica que habrá tensiones térmicas mínimas en el recubrimiento. El recubrimiento de silicato dará como resultado una penalización mínima de neutrones porque la sección transversal de neutrones del itrio es menos de la mitad que la del circonio.

De acuerdo con la invención, para la aplicación de recubrimiento se puede utilizar la deposición física de vapor (PVD) con o sin conversión térmica. En general, el proceso PVD puede depositar una amplia gama de materiales de recubrimiento con un alto grado de control, uniformidad y pureza composicional y microestructural. Los iones energéticos generados (generalmente argón) bombardean un material objetivo y los átomos objetivo pulverizados se

condensan sobre un sustrato y forman una capa delgada, por ejemplo, de los siguientes materiales: ZrSi_2 e YSi_2 . Los dos recubrimientos de siliciuro se transforman a altas temperaturas en ZrSiO_4 e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, altamente resistentes a la corrosión.

- 5 Además, se ha demostrado que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos finos de CrN aplicados con PVD es superior a las películas de otros nitruros como TiAlN, TiN y AlCrN en pruebas de autoclave de agua para sustratos de circonio. De acuerdo con la invención, se puede utilizar un proceso PVD para depositar el recubrimiento de nitruro de cromo (CrN) mencionado anteriormente en SiC. Alternativamente, el recubrimiento de CrN también se puede producir mediante pulverización catódica reactiva de corriente directa (CC), en la que un objetivo de Cr
10 comercial se pulveriza con gas Ar (para Cr) y una mezcla de nitrógeno y argón (para CrN) bajo polarización de voltaje para aumentar el grado de deposición del recubrimiento.

En determinadas realizaciones, se puede depositar un recubrimiento multicapa de Cr-CrN sobre una superficie de revestimiento de SiC. La Figura 4 ilustra una arquitectura de recubrimiento multicapa 40 que tiene un sustrato de SiC 21 (capa base como se muestra en las Figuras 3A y 3B) con una superficie exterior 25 y un primer recubrimiento de CrN 41 depositado sobre la superficie exterior 25 del sustrato de SiC 21. Se aplica una primera capa de Cr 44 a una superficie exterior 42 del primer recubrimiento de CrN 41. Se aplica una segunda capa 46 de CrN a una superficie exterior 45 de la primera capa 44 de Cr, y se aplica una segunda capa 48 de Cr a una superficie exterior 47 de la segunda capa 46 de CrN. Una superficie exterior 49 de la segunda capa de Cr 48 sirve como superficie exterior del SiC CMC, que puede estar en contacto con un refrigerante, tal como agua, bombeado a través del núcleo de un reactor nuclear.

Sin pretender quedar vinculado a ninguna teoría particular, se cree que en las arquitecturas de recubrimiento multicapa, la propagación de grietas es detenida por las interfaces, lo que mejoraría la durabilidad de los recubrimientos contra la corrosión.

De acuerdo con la invención, someter una arquitectura de revestimiento multicapa depositada a un tratamiento térmico posterior al recubrimiento puede dar como resultado una resistencia a la corrosión mejorada de un revestimiento de SiC. El tratamiento a altas temperaturas convierte térmicamente la estructura y la composición del recubrimiento depositada en una configuración más resistente a la corrosión. Por ejemplo, un siliciuro de circonio (siliciuro de Zr) y un siliciuro de itrio (siliciuro Y) depositados con PVD se pueden convertir térmicamente en recubrimientos de silicato de Zr y recubrimientos de silicato Y, respectivamente. La figura 5 ilustra que la energía libre de formación de los óxidos de Zr e Y, como se muestra en 36 y 37, respectivamente, es más negativa que la del SiO_2 , como se muestra en 35. Por lo tanto, a diferencia de muchos siliciuros de metales de transición, la oxidación de los siliciuros de Zr o Y da como resultado una mezcla de metal/óxido de silicio en lugar de una capa de SiO_2 . De este modo, se favorece termodinámicamente la formación de silicatos metálicos (ZrSiO_4 o $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Se ha demostrado que se puede formar una capa densa de ZrSiO_4 sobre una superficie de SiC por deposición química de vapor (CVD) mediante la oxidación de un revestimiento fino de PVD ZrSi_2 a una temperatura de 1400°C durante 5 horas en el aire ambiente. La capa superior de ZrSiO_4 inmoviliza completamente el Si en un ambiente de vapor presurizado, volviéndolo en gran medida inmune a la corrosión.

De manera similar, la formación de una capa de silicato de itrio se ve facilitada por tratamientos posteriores al calor de los recubrimientos de siliciuro de itrio. La figura 6A ilustra una arquitectura de recubrimiento multicapa 50 que tiene un sustrato de SiC 21 con una superficie exterior 25 y un revestimiento de YSi 51 depositado sobre la superficie exterior 25 del sustrato de SiC 21. La superficie exterior 52 del recubrimiento de YSi 51 sirve como superficie exterior del SiC CMC. Tal como se ha mencionado anteriormente, el recubrimiento YSi 51 puede formarse mediante una técnica de PVD convencional. La figura 6B ilustra la arquitectura de recubrimiento multicapa 50 de la FIG. 6A después del tratamiento térmico. La arquitectura tratada térmicamente 50 en la FIG. 6B incluye el sustrato de SiC 21 como se muestra en la arquitectura depositada en la FIG. 6A. Además, la arquitectura 50 tratada térmicamente en la FIG. 6B muestra la capa 54 de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ depositada sobre el sustrato 21 de SiC como resultado del tratamiento térmico, de modo que la superficie exterior 56 de la capa 54 de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ forma la superficie exterior del CMC de SiC, que puede estar en contacto con un refrigerante, tal como agua, bombeado a través del núcleo de un reactor nuclear.

Otro método de recubrimiento alternativo es la aplicación de un recubrimiento en suspensión a un sustrato. Esta técnica de procesamiento se conoce comúnmente como cerámicas derivadas de polímeros (PDCs). Es una alternativa atractiva debido a su coste relativamente bajo, su capacidad para realizar un moldeo casi en forma neta y la fabricación de estructuras complejas, materiales de partida de alta pureza y temperaturas de procesamiento relativamente bajas ($<1200^\circ\text{C}$). Los recubrimientos de PDC, en las fases amorfa y cristalina, son generalmente de creciente interés para la protección contra la corrosión, la oxidación y el desgaste de cerámicas porosas no oxidadas y metales refractarios.

De acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, se puede usar como precursores de polímero PDC, tal como polímero organometálico de silicio, etilenbis estearamida (EBS), un compuesto orgánico con la fórmula $(\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$. La resistencia a la corrosión y la tenacidad a la fractura se pueden mejorar aún más utilizando materiales de relleno, tales como aleación de TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Cr, Ti, aleación de CrAl, aleación de Zr, ZrO_2 y similares.

5

Si bien se han descrito en detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la técnica apreciarán que se podrían desarrollar diversas modificaciones y alternativas a esos detalles a la vista de las enseñanzas generales de la descripción. En consecuencia, las realizaciones particulares descritas pretenden ser únicamente ilustrativas y no limitativas en cuanto al alcance de la invención, al que se le debe dar toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento compuesto de carburo de silicio en un reactor nuclear de agua ligera, que comprende:
 un sustrato de carburo de silicio (21) que tiene una superficie exterior (25), el sustrato de carburo de silicio (21)
 5 comprendiendo un compuesto de matriz cerámico de carburo de silicio; y
 un recubrimiento aplicado a la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21),
 caracterizado por el hecho de que el recubrimiento comprende:
 un recubrimiento de aluminio (23) aplicado a la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21), y un
 recubrimiento de aleación de FeCrAl (28) aplicado al recubrimiento de aluminio (23); o
 10 un recubrimiento entremezclado (30) que comprende Al_4C_3+Si y una aleación de Fe-Al aplicada a la superficie
 exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21), un recubrimiento de aleación de FeCrAl (28) aplicado al
 recubrimiento entremezclado (30), y un recubrimiento de Cr_2O_3 (32) aplicado al recubrimiento de aleación de FeCrAl
 (28); o
 una capa de CrN (41) aplicada a la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21) y una capa de
 15 cromo (44) aplicada a la capa de CrN (41), y una o más capas adicionales de CrN (46) alternadas y capas de cromo
 (48).
2. Un método para preparar un revestimiento compuesto de carburo de silicio para uso en un reactor nuclear de
 agua ligera, que comprende:
 20 proporcionar un sustrato de carburo de silicio (21) que tiene una superficie exterior (25), el sustrato de carburo de
 silicio (21) comprendiendo un compuesto de matriz cerámico de carburo de silicio; y
 depositar un recubrimiento sobre la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21),
 caracterizado por el hecho de que
 depositar el recubrimiento comprende:
 25 depositar un recubrimiento de aluminio (23) sobre la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21), y
 depositar un recubrimiento de aleación de FeCrAl (28) sobre el recubrimiento de aluminio (23); o
 depositar una capa de CrN (41) sobre la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21) y depositar una
 capa de cromo (44) sobre la capa de CrN (41), y depositar una o más capas adicionales de capas de CrN (46)
 30 alternadas y capas de cromo (48).
3. El método de la reivindicación 2, en el que, cuando el método incluye depositar el recubrimiento de aluminio (23)
 en la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21) y depositar un recubrimiento de aleación de
 FeCrAl (28) en el recubrimiento de aluminio (23), el método comprende además un tratamiento térmico del
 35 recubrimiento.
4. El método de la reivindicación 3, que comprende además formar un recubrimiento entremezclado (30) que
 comprende Al_4C_3+Si y aleación de Fe-Al aplicado a la superficie exterior (25) del sustrato de carburo de silicio (21),
 un recubrimiento de aleación de FeCrAl (28) aplicado al recubrimiento entremezclado (30), y un recubrimiento de
 40 Cr_2O_3 (32) aplicado al recubrimiento de aleación de FeCrAl (28).
5. El método de la reivindicación 3, en el que el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 500 a 600 °C.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la deposición del recubrimiento comprende un
 45 proceso seleccionado a partir del grupo que consiste en rociado en frío, rociado térmico, deposición física de vapor,
 pulverización catódica reactiva con DC y recubrimiento en suspensión.

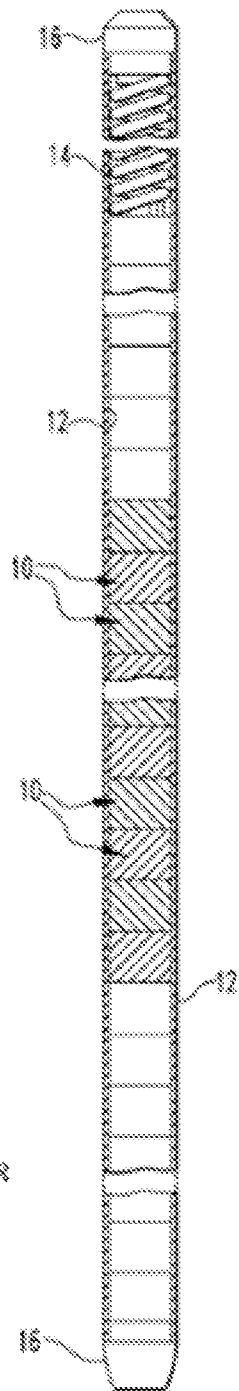


FIG. 1

TECNICA ANTERIOR

