

27660

PATENTE DE INVENCION

B. 1659-3.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS DE GRAGITO
CONTRA LA CORROSION".

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,
residente en 29, rue de la Fédération, París 15ème,
Francia.

5. La presente invención tiene por objeto
un procedimiento de tratamiento de artículos en-
gragito destinado a proteger a éstos contra la -
corrosión, particularmente en atmósfera oxidante,
así como el producto industrial nuevo constituido



por los artículos de grafito así obtenidos.

- El grafito presenta propiedades que hacen su empleo frecuente como moderador en los reactores nucleares; en particular, constituye prácticamente el único moderador sólido utilizado hasta el día en los reactores de potencia. En efecto el grafito posee propiedades muy interesantes: una buena conductibilidad térmica, una temperatura de sublimación elevada, una resistencia mecánica a la compresión que se conserva a temperatura elevada, una sección muy pequeña de captura neutrónica y un excelente poder moderador. Pero su campo de utilización queda limitado por su escasa resistencia a la oxidación por el aire o el gas carbónico y por su reactividad con un gran número de metales fundidos (metales alcalinos, en particular).
5. en los reactores de potencia. En efecto el grafito posee propiedades muy interesantes: una buena conductibilidad térmica, una temperatura de sublimación elevada, una resistencia mecánica a la compresión que se conserva a temperatura elevada, una sección muy pequeña de captura neutrónica y un excelente poder moderador. Pero su campo de utilización queda limitado por su escasa resistencia a la oxidación por el aire o el gas carbónico y por su reactividad con un gran número de metales fundidos (metales alcalinos, en particular).
10. sección muy pequeña de captura neutrónica y un excelente poder moderador. Pero su campo de utilización queda limitado por su escasa resistencia a la oxidación por el aire o el gas carbónico y por su reactividad con un gran número de metales fundidos (metales alcalinos, en particular).
15. reactividad con un gran número de metales fundidos (metales alcalinos, en particular).

- El primer defecto constituye uno de los factores que hasta el presente han limitado la temperatura de funcionamiento de los reactores moderados por grafito y enfriados por circulación de gas carbónico bajo presión. El segundo defecto han impuesto el recubrimiento del grafito en los reactores donde el moderador se halla en contacto con un metal fundido constituyendo el refrigerante.
20. El segundo defecto han impuesto el recubrimiento del grafito en los reactores donde el moderador se halla en contacto con un metal fundido constituyendo el refrigerante.

- Se han propuesto numerosos métodos para recubrir la superficie del grafito por un depósito impermeable y lo menos oxidable posible; se puede citar, en particular, la impregnación por fosfatos, el revestimiento por óxidos, carburos metálicos y el carburo de silicio; para realizar este último -
25. Se han propuesto numerosos métodos para recubrir la superficie del grafito por un depósito impermeable y lo menos oxidable posible; se puede citar, en particular, la impregnación por fosfatos, el revestimiento por óxidos, carburos metálicos y el carburo de silicio; para realizar este último -
30. el carburo de silicio; para realizar este último -



revestimiento, se ha propuesto cubrir el grafito con una suspensión de silicio en polvo y calentar lo después hasta la temperatura de fusión de este cuerpo; sumergido el grafito en un baño de silicio fundido, o mejor aún de aleaciones Si-Ti ó Si-Mo -

5. que tienen un mejor poder "humectante"; hacer reaccionar el vapor de silicio sobre el grafito pudiendo conseguirse este vapor calentando el silicio o una mezcla de SiO_2+C a elevada temperatura; se ha

10. propuesto asimismo someter a "cracking" gases contentivos de silicio y carbono en presencia del grafito que se trata de proteger.

En todos los casos, el problema reside en la obtención de un depósito que sea al mismo tiempo suficientemente compacto para impedir la

15. corrosión ulterior del grafito protegido y capaz de acomodarse a la diferencia entre los coeficientes de dilatación del grafito y del carburo de silicio, a fin de no fisurarse en el curso de las

20. variaciones rápidas de temperatura. Esta última dificultad se ha acrecentado por la anisotropía del grafito cuyo coeficiente de dilatación no es el mismo en el sentido natural que en el sentido perpendicular.

La presente invención concierne a la concepción de un procedimiento de obtención sobre

25. el grafito de depósitos de carburo de silicio, que responda mejor que los procedimientos anteriores a las exigencias de la práctica, particularmente en

30. cuanto que proporciona un depósito que no se fisu-

397660 -7 JUN.



-4-

ra durante los ciclados térmicos, incluso si el grafito es anisótropo, que da el grafito así -tratado una fuerte resistencia a la oxidación y permanece poco permeable a los gases.

5. Este procedimiento consiste en situar en una primera etapa los artículos en una atmósfera constituida por una mezcla de vapores de -hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, en hacer pasar el grafito a una primera temperatura de tal que se descomponga el halogenuro de silicio al contacto con el grafito, y en mantenerlo en esta primera temperatura durante un período suficiente para constituir una capa de anclaje; y, después, en una segunda etapa, en situar los artículos que en una atmósfera constituida ya sea por una mezcla de vapores de hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, ya por una mezcla de hidrógeno y de vapores de compuestos orgánicos del silicio y a llevarla durante un tiempo suficiente a una -segunda temperatura superior a 1.200°C.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En el curso de la primera fase (en la que se utilizan mezclas de hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno), la temperatura se mantiene a un vapor suficientemente bajo (como máximo igual a 1.100°C) para que la velocidad de reacción en superficie sea lenta y se forme el carburo de -silicio SiC en los poros del grafito en una profundidad de varios milímetros, antes de que los poros superficiales queden obstruidos. Durante este período
- 30.



- do, parece ser debida la reduccion del halogenuro de silicio al carbono, y en particular al carbono reciente que proviene del "cracking" (o destilacion destructiva) de las moléculas de hidrocarburo, "cracking" que se produce principalmente al contacto con el grafito. En estas condiciones, la relacion del número de átomos de silicio respecto al número de átomos de carbono aportados por los gases tiene poca importancia, siempre que no haya un exceso demasiado grande de átomos de carbono; en efecto, la composicion equiatómica del depósito se realiza siempre, ya que es la aparicion de átomos de carburo libres lo que provoca la reduccion del halogenuro. Por ejemplo, para una temperatura de reaccion de 1.050°C, es aceptable un valor del orden de 0,4 de la relacion atómica silicio/carbono, cuando el hidrocarburo está constituido por metano.

- El hidrocarburo utilizado debe ser a la vez volátil para ser gaseoso a la temperatura a la que se hace circular la mezcla sobre el grafito, y relativamente estable para no descomponerse bajo la sola accion del calor, Estas condiciones hacen preferible el empleo de carburos saturados y particularmente de metano CH_4 .

- En el curso de la segunda fase, se trata, por el contrario de realizar una capa superficial de SIC lo más densa posible, aumentando la temperatura de la reaccion, y un depósito de grueso uniforme sobre toda la superficie de la pieza

327660



de grafito, sumentando el caudal de los gases.

5. Si se utiliza igualmente durante la segunda fase una mezcla de vapores de hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, es importante que la relación del número de átomos de silicio respecto al número de átomos de carbono - aportados por los gases de la mezcla no diste demasiado de la unidad, a fin de evitar la presencia de silicio libre en el depósito. En efecto, durante esta fase, prepondera la reducción del halogenuro de silicio por el hidrógeno. Conviene, por ejemplo, una proporción de 1,4, por ejemplo, para una temperatura de reacción del orden de 1.400°C si se utiliza el tolueno como hidrocarburo.
10. Si por el contrario, se utiliza durante la segunda fase una mezcla de hidrógeno y de compuestos orgánicos del silicio, éstos, han de contener en su molécula un número igual de átomos de carbono y de silicio.
15. La segunda fase -en cuyo curso se trata de realizar una capa superficial lo más densa posible, se efectúa también a una temperatura de 1.400°C. Entre las mezclas utilizables, se puede citar la constituida por metiltriclorosilano CH_3Cl_3 e hidrógeno.
20. De manera más general, se puede indicar que la segunda etapa -que tiene como objeto proporcionar una capa superficial densa de Si C-, es conocida en sí misma y se ha aplicado ya para tratar directamente grafito, utilizando como compuesto de aportación de silicio, ya sea un halogenuro, ya sea un silano.
- 25.
- 30.



Daremos a continuación varios ejemplos con cifras para ilustrar la industria anterior, y después diversas modalidades de aplicación de la invención, bien entendido que no son en modo alguno limitativos.

5.

INDUSTRIA ANTERIOR:

Ejemplo 1 - Por un tubo de grafito isótropo de 30 mm de diámetro exterior y que presentaba una superficie total de 76 cm^2 , puesto a 1.400°C , se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía 5% en volumen de tetracloruro de silicio, 0,5% de tolueno y 94,5% de hidrógeno a razón de 10 l/mm durante 20 minutos. Se obtuvo un depósito de 4,3 g de SiC, o sea $56,5 \text{ mg/cm}^2$.

10.

15.

Este tubo, calentado a 1.000°C en el aire, durante 1.600 horas, duración en el curso de la cual fue sometido a 20 ciclos de enfriamiento y de caldeo rápido, no sufrió ninguna pérdida de peso, lo que indica una protección completa contra la oxidación cuando el grafito es isótropo.

20.

Ejemplo 2 - A título comparativo, se hizo pasar una mezcla gaseosa contentiva de 5% en volumen de tetracloruro de silicio, 0,5% de tolueno, y 94,5% de hidrógeno a razón de 10 l/mm durante 20 minutos sobre un disco de grafito anisótropo de 30 mm de diámetro calentado a 1.400°C , presentado una superficie total de $18,6 \text{ cm}^2$. Se obtuvo así un depósito de 912 mg de SiC, o sean 49 mg por cm^2 .

25.

30.

Este disco caldeado a 1.000°C en el aire se consume completamente en unas 20 horas, tras de cuyo tiempo sólo queda el depósito de SiC.



- Estos dos ejemplos muestran que un depósito superficial de SiC realizado en una sola fase por "cracking" directo a alta temperatura - no asegura una protección más que si el grafito es isótropo; en el caso contrario, el grafito es rápidamente destruido.
5. INVENCION : Los ejemplos que siguen corresponden por el contrario, a las formas de realización según el invento, y, como se verá, éste asegura una protección satisfactoria en todos los casos.
10. Ejemplo 3 - Sobre un disco de grafito anisótropo de 30 mm de diámetro, que presentaba una superficie total de $18,6 \text{ cm}^2$ y una porosidad total del orden de 15% (grafito de calidad nuclear) se hace pasar sucesivamente:
15. a) sobre el grafito puesto a 1.050°C por caldeo HF, una mezcla gaseosa contentiva de un 25% en volumen de tetracloruro de silicio, 6% de metano y 69% de hidrógeno a razón de $425 \text{ cm}^3/\text{mn}$ durante -
20. seis horas; se obtiene así un depósito de 800 mg de carburo situado principalmente en las porosidades - del grafito.
25. b) sobre el grafito puesto a 1.400°C , se hace pasar una corriente gaseosa que contiene 5% en volumen de tetracloruro de silicio, 0,5% de tolueno y 94,5% de hidrógeno, durante 10 minutos, a razón, de 10 l/mn; se obtiene así un depósito suplementario de 1g, de modo que el peso total del depósito corresponde a 100 mg/cm^2 .
30. Este disco, caldeado en el aire a 1.000°C durante 175 horas, duración en cuyo curso sufrió 15 ciclos de enfriamiento y de caldeo rápidos, no per-



dio más que 170 mg.

Ejemplo 4 - Sobre un disco de grafito anisótropo de 30 mm de diámetro y que presentaba una superficie total de 18,6 cm², se hizo pasar sucesivamente:

5. a) a 1.050°C, una mezcla gaseosa contenitiva de 25% en volumen de tetracloruro de silicio, 6% de metano y 69% de hidrógeno a razón de 425 cm³ /mn durante una hora; se obtuvo así un depósito de aproximadamente 600 mg situado principalmente en -
10. las porosidades del grafito.

b) a 1.200°C, una corriente gaseosa con tentiva de un 11% de tetracloruro de silicio, 1% - de tolueno y 88% de hidrógeno a razón de 900 cm³ /mn durante 30 minutos; se obtuvo así un depósito superficial de 600 mg, o sea un total de 63 mg/cm².
15.

Este disco, caldeado a 1.000°C en el ai re durante 40 horas, duración en cuyo transcurso su frió 9 ciclos de enfriamiento y de caldeo rápidos, no perdió más que 400 mg.

20. Ejemplo 5 - Sobre el mismo disco que en los ejem plos 3 y 4, se hizo pasar sucesivamente:

a) sobre el disco puesto a 1.050°C, la misma mezcla gaseosa que en el ejemplo 3 y durante el mismo tiempo.

25. b) sobre el disco puesto a 1.350°C, una corriente de la misma mezcla gaseosa que durante la primera fase: se asegura así un depósito suplemen tario de SiC prácticamente estequiométrico, que se espesa en aproximadamente 0,3 mm por hora.

30. La resistencia a la oxidación del disco -

327660

-10-

7 JUN 1965



así revestido es del mismo orden que la de los dos discos precedentes.

5. Ni que decir tiene que la invención no se limita a las formas de realización que se han descrito a título de ejemplos, y que se extiende a las variantes de todas o parte de las disposiciones descritas que quedan dentro del marco de las equivalencias.

N O T A

10. Describida suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento correspondiente a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 9 de Junio de 1965, bajo el No. PV - 20.088, acogándose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en Vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre :
25. PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS DE GRAFITO CONTRA LA CORROSION, caracterizándose por lo siguiente:
30. 1.- Procedimiento para revestir artículos de grafito contra la corrosión, particularmente en atmósfera oxidante, caracterizado porque se sitúa en una primera etapa los artículos en una



- atmósfera constituida por una mezcla de vapores de hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, haciendose pasar el grafito a una primera temperatura tal como el halogenuro de silicio se descomponga al contacto con el grafito manteniéndolo a esta primera temperatura durante un tiempo suficiente para constituir una capa de anclaje; después, en una segunda etapa, se sitúan los artículos en un atmósfera constituida ya sea por una mezcla de vapores de hidrocarburo, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, ya sea por una mezcla de hidrógeno y de vapores de compuestos orgánicos de silicio, pasándolos durante un tiempo suficiente a una segunda temperatura, superior a los 1.200° C.
- 5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es inferior a 1.100° C, y de preferencia del orden de 1.050° C, en el curso de la primera etapa:
 - 10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizandose porque en el curso de la segunda etapa se emplea una mezcla de vapores de metano, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, en el cual la temperatura es del orden de 1.400° C.
 - 15. 4.-, Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizandose porque en el curso de la segunda etapa se utiliza una mezcla de vapores de tolueno, de halogenuro de silicio y de hidrógeno, desarrollandose una temperatura del orden de 1.400° C, con una proporción atómica de silicio a carbono de cuando más igual a 1,4.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizándose porque el compuesto orgánico utilizado en el curso de la segunda etapa está constituida al menos parcialmente por metiltriclorosilano $\text{CH}_3 \text{Cl}_3 \text{Si}$.

6.- Procedimiento según reivindicación caracterizada porque el de silicio, ocupa la superficie del artículo de grafito, en una profundidad por lo menos igual a 1 mm a partir de su superficie.

7.- Procedimiento para revestir artículos de grafito contra la corrosión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 7 JAN 1968

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO