

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 024**

51 Int. Cl.:

C04B 35/571 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/628 (2006.01)

C04B 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2013 E 13162400 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2647611**

54 Título: **Juntas de alta durabilidad entre artículos de cerámica, y método para realizar la junta**

30 Prioridad:

05.04.2012 US 201261620895 P

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

22.02.2018

73 Titular/es:

**GENERAL ATOMICS (100.0%)
3550 General Atomics Court
San Diego, California 92121, US**

72 Inventor/es:

**KHALIFA, HESHAM EZZAT;
DECK, CHRISTIAN PETER y
BACK, CHRISTINA ALLYSSA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 024 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

Juntas de alta durabilidad entre artículos de cerámica, y método para realizar la junta

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta solicitud se refiere, en general, a juntas entre artículos de cerámica, particularmente juntas entre artículos de carburo de silicio, y a métodos para realizar y usar las mismas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Existen muchos tipos de carburo de silicio (SiC) que tienen características químicas, físicas y estructurales diferentes que surgen del tipo de tratamiento utilizado para su preparación. Las técnicas conocidas para preparar artículos de SiC incluyen la deposición química en fase vapor (CVD), la unión por reacción, la sinterización, el prensado en caliente y la formación de espuma. Otro método desarrollado más recientemente para preparar artículos de SiC es la pirólisis, en la que un polímero que contiene silicio, tal como poli(metilsilano), se configura con una forma deseada y se descompone térmicamente a continuación en una atmósfera inerte. Cada técnica de tratamiento puede generar una o más estructuras cristalinas específicas, denominadas también "polimorfos", "politipos" o "fases", p. ej., estructuras cristalinas cúbicas (blenda de cinc) o hexagonales, que tienen características diferentes entre sí.

20 Los artículos del polimorfo cúbico de carburo de silicio, conocidos como beta-SiC o β -SiC, se pueden preparar usando CVD y pirólisis, por ejemplo. El β -SiC es útil para ciertas aplicaciones puesto que tiene una conductividad térmica relativamente alta, un coeficiente relativamente bajo de expansión térmica, es relativamente estable a los productos químicos y la oxidación, y es relativamente estable al calor, duro, resistente a los arañazos, eléctricamente resistivo y resistente a los daños por radiación, si se compara con otros polimorfos de SiC.

25 Las preocupaciones recientes sobre la seguridad de un reactor de fisión nuclear han conducido a un interés por los materiales con base β -SiC para los componentes estructurales en el reactor nuclear. El beta-SiC es un material nuclear atractivo puesto que conserva su resistencia a temperaturas elevadas y es muy resistente a los daños inducidos por irradiación. Por ejemplo, los materiales compuestos reforzados con fibras SiC-de matriz SiC (SiC_f/SiC_m) son un material estructural atractivo puesto que conservan las propiedades deseables del SiC monolítico y presentan adicionalmente un fallo reducido por seudoductilidad asociada con las interacciones de fibras-matriz. Una aplicación objetivo para los materiales con base SiC es como reemplazo de las vainas de combustible para Zircaloy. Una vaina de combustible exitosa debe conservar el combustible y los productos de fisión formados a través del ciclo del combustible. La implementación exitosa de materiales con base SiC en diseños de reactor avanzados, por lo tanto, se articula en el desarrollo de una junta mecánicamente robusta que conserve de modo adecuado el combustible nuclear dentro del envainado con base SiC a través de todo el ciclo de funcionamiento del combustible.

40 En particular, una junta de grado nuclear debe cumplir los mismos requisitos rigurosos que los propios artículos con base SiC. Además, debe tener un cambio dimensional térmico con buena coincidencia e inducido por irradiación para los artículos, así como una compatibilidad química con el combustible, los productos de fisión y el refrigerante. La pureza y la estructura desempeñan, ambas, un papel importante en el comportamiento de los materiales en ambientes nucleares. Los niveles de oxígeno altos y las estructuras cristalinas de grano fino, en particular, conducen a un mal comportamiento de irradiación debido al hinchamiento inducido por irradiación.

45 Se han desarrollado diversos métodos para unir artículos de carburo de silicio. Por ejemplo, la solicitud de patente de EE. UU. número 2008/0226868, de Pickering, describe cómo unir carburo de silicio usando cerámica sinterizada y CVD. Específicamente, se aplica una cerámica a la junta en forma de una pasta, un sol o una suspensión que incluye, p. ej., el 75% en peso de polvo de carburo de silicio, el 7% en peso de celulosa de metilo como un aglomerante y el 18% en peso de agua, y se sinteriza a continuación entre 1.500 y 2.100 °C para solidificar la junta. Este material inicial de la junta es α -SiC, un politipo con un comportamiento a la irradiación comparablemente más deficiente que β . Un revestimiento de β -SiC por CVD se deposita opcionalmente a continuación sobre la junta. Sin embargo, tal suspensión puede hacer que una cantidad inaceptablemente alta de agua (y particularmente oxígeno en el agua) permanezca en la junta, dejando así dicha junta susceptible a cambios adicionales, tales como hinchamiento inducido por irradiación, y creando un riesgo de contaminación del combustible nuclear o de otros materiales en el ambiente.

60 Ferraris et al., "Glass ceramic coating and joining of SiC/SiC for fusion applications", Journal of Nuclear Materials, 258-263 (1998), páginas 1546-1550, describe cómo usar un vidrio-cerámica de calcia-alúmina (CA) híbrido para unir artículos de material compuesto, en combinación con la aplicación de infiltración química en fase vapor (CVI) o infiltración de polímeros y pirólisis (PIP) de SiC. Sin embargo, el vidrio-cerámica de CA tiene una composición diferente del SiC, y tiene así características diferentes del SiC que pueden causar la degradación prematura de la junta en el transcurso del ciclo típico de recarga de combustible nuclear. El uso de materiales de unión distintos, tales como vidrio cerámico, es particularmente preocupante para el caso de conversión y combustión en reactores rápidos refrigerados por gas, a alta temperatura, que están diseñados para una vida útil significativamente más larga de recarga de combustible.

- 5 Lewinsohn et al., "SiC-based materials for joining SiC composites in fusion energy applications", Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002), páginas 1232-1236, describe cómo unir compuestos de carburo de silicio aplicando a la junta una mezcla de hidrodipolicarbosilano (HPCS, un polímero precerámico) con aproximadamente el 3% en volumen de grupos alilo para favorecer la reticulación y el 42% en peso de polvo de SiC (polvo F800 de la firma UK Abrasives, Lote número SZ0802A7), seguido por la pirolización del polímero. Lewinsohn describe que la junta se volvió a impregnar a continuación con polímero y se pirolizó de nuevo. Sin embargo, Lewinsohn observó grietas en las juntas que limitarían la resistencia y permitirían la degradación medioambiental de dichas juntas.
- 10 Harrison et al., "Gas-phase selected area laser deposition (SALD) joining of SiC", Material and Design, 20 (1999), páginas 147-152, describe cómo unir entre sí artículos de cerámica con material de relleno cerámico mediante SALD, en el que se usa un haz láser de alta potencia para inducir una reacción de descomposición térmica de gases en el interior de una cámara de vacío, conduciendo a un producto sólido deseado que se deposita en el interior de la zona calentada por puntos láser. Harrison describe que los cierres herméticos de las estructuras de junta ensayadas
- 15 estaban dentro de aproximadamente un orden de magnitud de los artículos monolíticos, y que el material depositado tenía zonas relativamente duras de carburo de silicio de alta pureza, así como zonas de material depositado muy blando. Tales sellados débiles y tal material blando son claramente inadecuados para su uso en el ambiente hostil de un reactor nuclear.
- 20 Como tales, los métodos previamente conocidos pueden ser insuficientes para preparar juntas que tienen una durabilidad adecuada para su uso en ambientes que pueden suponer muchos esfuerzos térmicos, mecánicos, eléctricos, químicos y/o radiológicos sobre la junta.
- 25 El documento US 2004/154725 A1 describe una junta realizada a partir de una suspensión compuesta por una mezcla de un polímero precerámico con polvo de carburo de silicio multimodal. Una capa de sellado en forma de collarín se coloca alrededor de la unión para reforzar la junta. El documento US 4.921.554 A describe un método para unir dos cuerpos porosos de carburo de silicio utilizando una prueba acuosa de un carburo de silicio similar y usando un apriete isostático para formar la junta. El documento US 2011/236627 A1 describe la unión de pastas cocidas alveolares usando unos miembros de borde y una pasta adhesiva. Los miembros de borde se forman calentando el sistema. No se aplica ninguna capa de sellado adicional. El documento EP 1 970 358 A1 trata de artículos de carburo de silicio de deposición química en fase vapor que se usan en aplicaciones de semiconductores y en la industria de semiconductores. El documento US 2006/039524 describe cómo unir dos partes de SiC, mediante unión por microondas o soldadura fuerte.
- 30
- 35 Por consiguiente, existe una necesidad de juntas mejoradas entre artículos de carburo de silicio, particularmente entre artículos formados por β -SiC y destinados a usarse en ambientes que pueden suponer muchos esfuerzos térmicos, mecánicos, eléctricos, químicos y/o radiológicos sobre la junta, tales como en un reactor nuclear.

COMPENDIO DE LA INVENCION

- 40 Las realizaciones de la presente invención proporcionan juntas de grado nuclear de alta durabilidad entre artículos de β -SiC, y métodos para realizar y usar las mismas. Preferiblemente, tales juntas tienen sustancialmente la misma composición que los artículos a unir y tienen así sustancialmente la resistencia mecánica, el coeficiente de expansión térmica y otras características iguales que los artículos a unir. Como tal, las juntas pueden tener una durabilidad mejorada en ambientes hostiles, tales como un reactor nuclear, en el que pueden estar sometidas a
- 45 muchos esfuerzos térmicos, mecánicos y de otro tipo, así como a radiación.

Bajo un aspecto de la presente invención, una junta de grado nuclear entre unos artículos de cerámica primero y segundo que comprenden, cada uno de ellos, una cerámica, comprende:

- 50 una matriz que comprende la cerámica y que se extiende entre los artículos primero y segundo;
 una pluralidad de inclusiones que comprenden la cerámica y que están distribuidas por toda la matriz; y
 una capa de sellado sustancialmente impermeable que comprende la cerámica dispuesta, respectivamente,
 sobre los artículos de cerámica primero y segundo y la matriz;
 en donde la matriz se obtiene de una suspensión de polímeros precerámicos y la capa de sellado
- 55 sustancialmente impermeable se obtiene por infiltración química en fase vapor (CVI),
 en donde la infiltración química en fase vapor se realiza después de la formación de la matriz;
 en donde la cerámica es β -SiC, y en donde la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado sustancialmente impermeable comprenden, cada una de ellas, más del 99,0% en peso de β -SiC.
- 60 La capa de sellado puede extenderse parcialmente hacia dentro de la matriz y puede tener una profundidad de penetración, observada en algunos ejemplos, de hasta 10,0 mm.

- La junta puede tener sustancialmente la misma composición que cada uno de los artículos primero y segundo, puede tener sustancialmente la misma resistencia mecánica que cada uno de los artículos primero y segundo, y/o puede tener sustancialmente el mismo coeficiente de expansión térmica que cada uno de los artículos primero y segundo y/o puede ser hermética.
- 65

El polimorfo cerámico es β -SiC. La matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado pueden comprender, cada una de ellas, más del 99,0% en peso de β -SiC, o incluso más del 99,7% en peso de β -SiC. La junta puede tener una resistencia de cizalladura aparente característica de al menos 1 MPa, o de al menos 50 MPa, por ejemplo.

Bajo otro aspecto de la presente invención, un método para preparar una junta de grado nuclear entre unos artículos primero y segundo que comprenden, cada uno de ellos, un polimorfo cerámico incluye:

- (a) preparar una suspensión que comprende un polímero precerámico y una pluralidad de inclusiones, comprendiendo las inclusiones el mismo polimorfo cerámico;
- (b) aplicar la suspensión de polímeros precerámicos entre los artículos primero y segundo;
- (c) curar la suspensión de polímeros precerámicos para formar un cuerpo verde;
- (d) pirolizar el cuerpo verde para formar una cerámica sólida que contiene la pluralidad de inclusiones;
- (e) convertir la cerámica sólida en una matriz que comprende el mismo polimorfo cerámico y que tiene la pluralidad de inclusiones en su interior; y
- (f) reforzar la junta de grado nuclear aplicando una capa de sellado sustancialmente impermeable después de que la suspensión de polímeros precerámicos ha sido convertida completamente en el polimorfo cerámico sobre las superficies exteriores de los artículos primero y segundo y penetrando parcial o completamente en la matriz de la junta de grado nuclear, en donde la capa de sellado impermeable comprende el mismo polimorfo cerámico, en donde la capa de sellado impermeable se obtiene por infiltración química en fase vapor (CVI);
en donde el polimorfo cerámico es β -SiC.

Las inclusiones pueden comprender filamentos del polimorfo cerámico y pueden estar presentes en el % en masa significativo en la suspensión.

Como se describe también en la presente memoria, la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado pueden consistir, cada una de ellas, en uno o más polimorfos cerámicos diferentes, o incluso uno o más materiales diferentes, entre sí.

La suspensión se puede curar a una primera temperatura para formar el cuerpo verde, el cuerpo verde pirolizar a una segunda temperatura, mayor que la primera, para formar la cerámica sólida y la cerámica sólida cristalizar a una temperatura incluso mayor.

El polímero precerámico puede comprender un policarbosilano y/o la aplicación de la infiltración química en fase vapor puede comprender aplicar metiltriclorosilano, en un gas portador, a los artículos primero y segundo y a la matriz. En una realización ilustrativa, el polimorfo cerámico es β -SiC.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1A ilustra esquemáticamente una sección transversal de una junta preparada según una o más realizaciones de la presente invención.

La figura 1B es una imagen de microscopio de una sección transversal de una junta de carburo de beta-silicio (β -SiC) preparada según una realización ilustrativa de la presente invención.

La figura 1C ilustra las etapas en un método para preparar una junta según una o más realizaciones de la presente invención.

La figura 2A ilustra esquemáticamente las reacciones químicas que pueden producirse durante las etapas intermedias en la preparación de una junta de β -SiC según el método de la figura 1C.

La figura 2B es una gráfica de intensidades de los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las estructuras intermedias formadas mientras se prepara una junta de β -SiC según el método de la figura 1C.

La figura 3A es una imagen de microscopio electrónico de inclusiones de β -SiC a modo de ejemplo que se pueden usar al preparar una junta de β -SiC según una realización ilustrativa de la presente invención.

La figura 3B es una gráfica Weibull que ilustra los resultados para dos longitudes diferentes de inclusiones y resistencia de cizalladura aparente en una etapa intermedia de una junta de β -SiC preparada según el método de la figura 1C.

Las figuras 4A y 4B son imágenes de microscopio de juntas de β -SiC formadas, respectivamente, usando inclusiones esféricas y en forma de filamentos según el método de la figura 1C.

La figura 5 es una gráfica que compara la resistencia de cizalladura aparente característica y el módulo de Weibull para diferentes mezclas de polímero e inclusiones en una etapa intermedia, mientras se prepara una junta de β -SiC según el método de la figura 1C.

Las figuras 6A y 6B son imágenes de microscopio de juntas de β -SiC relativamente delgadas y gruesas, respectivamente, preparadas según el método de la figura 1C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las realizaciones de la presente invención proporcionan juntas selladas que tienen composiciones cerámicas -y, así, propiedades mecánicas, térmicas y de otro tipo- que son sustancialmente las mismas que los artículos de cerámica que unen. Tales juntas se desarrollaron en respuesta a la necesidad en la técnica de proporcionar juntas adecuadas

para su uso en el ambiente hostil de un reactor nuclear, donde el calor o la fluencia neutrónica puede hacer que los materiales que tienen incluso propiedades ligeramente diferentes experimenten un cambio dimensional diferencial en la interfase de la junta. Tal cambio, si se presentase, podría debilitar la junta, degradar el comportamiento y conducir incluso a un fallo catastrófico. Por comparación, las juntas inventivas pueden estar selladas, tener una densidad que se aproxima a la de los artículos, sustancialmente las mismas propiedades que los artículos, y pueden funcionar satisfactoriamente en un ambiente hostil durante una cantidad de tiempo deseada, tal como 4 años o más, sin degradación sustancial del comportamiento. Un ejemplo específico de un material para el que se puede preparar de modo adecuado tal junta es β -SiC, que conserva su resistencia incluso a alta temperatura y en fluencia neutrónica, y presenta baja expansión inducida por neutrones y térmica. Así, con una preparación apropiada, la junta (y los artículos unidos), constituida principalmente por β -SiC, puede presentar una combinación deseable de tenacidad a la fractura, resistencia de cizalladura, impermeabilidad y resistencia a los daños por neutrones.

En primer lugar, se proporcionará una visión de conjunto de juntas que se pueden preparar según la presente invención. A continuación, se describirá un método para preparar tales juntas. Después de ello, se proporcionarán detalles adicionales sobre estructuras que se pueden formar durante diversas etapas de ese método. Por último, se describirán algunas realizaciones alternativas.

La figura 1A ilustra esquemáticamente una sección transversal de una junta 100 en la que unos artículos primero y segundo 101, 102 están unidos entre sí por una matriz 103, que tiene una pluralidad de inclusiones 104, y sobre la que está dispuesta una capa de sellado 105. La matriz 103 es sustancialmente del mismo material que los artículos 101, 102, p. ej., tiene sustancialmente la misma composición estequiométrica y es el mismo polimorfo que los artículos. Una pluralidad de inclusiones 104 están distribuidas por toda la matriz 103 y pueden ser también sustancialmente del mismo material que los artículos 101, 102. Como se describe con mayor detalle en lo que sigue con referencia a la figura 1C, las inclusiones 104 pueden tener una variedad de formas y tamaños y pueden servir para densificar la matriz 103. Por ejemplo, en ausencia de inclusiones 104, la matriz 103 puede tener de otro modo numerosos huecos y grietas que se generan durante la formación de la junta 100. Las inclusiones 104 pueden ocupar al menos algunos de tales huecos y grietas y/o impedir el desarrollo de al menos algunos de los mismos, aumentando así la densidad global de la junta 100 y mejorando su resistencia y su durabilidad. La capa de sellado 105 está dispuesta sobre la matriz 103, así como sobre al menos una parte de los artículos 101, 102. La capa de sellado 105 puede penetrar además parcial o completamente en la matriz 103, como se muestra en la zona 106, así como en los propios artículos. La capa de sellado 105 es sustancialmente del mismo material que los artículos 101, 102. Los artículos primero y segundo 101, 102, la matriz 103, las inclusiones 104 y la capa de sellado 105 están formados, todos ellos, del mismo polimorfo cerámico entre sí, β -SiC, o alternativamente consisten esencialmente en dicho polimorfo.

En realidad, en algunas realizaciones, la matriz 103, las inclusiones 104 y la capa de sellado 105 son sustancialmente puras. Cada uno de estos tres elementos es al menos aproximadamente el 99% puro (p. ej., al menos el 99% de β -SiC) o al menos aproximadamente el 99,7% puro (p. ej., al menos el 99,7% de β -SiC). Preferiblemente, cada uno de estos tres elementos tiene una pureza que es similar a la de los propios artículos. Se considera que para las aplicaciones nucleares, son deseables niveles tan altos de pureza puesto que pueden impedir la corrosión, el hinchamiento diferencial inducido por radiación y los esfuerzos mecánicos causados por el desajuste de los coeficientes de expansión térmica. Preferiblemente, la matriz 103, las inclusiones 104 y la capa de sellado 105 tienen también una densidad que se aproxima a la de los artículos 101, 102, es decir, una densidad que está dentro del 10% de los artículos. Nótese que la densidad de la junta 100 puede ser la más alta en la zona 106, donde la capa de sellado 105 penetra en la matriz 103 y llena así cualquier grieta o hueco residual. La extensión hasta la que la capa de sellado 105 penetra en la matriz 103 se puede controlar como se describe más adelante. En zonas de la matriz 103 no atravesadas por la capa de sellado 105, la densidad puede ser algo menor que en la zona 106; sin embargo, en esas zonas, las inclusiones 104 pueden reforzar y densificar la matriz 103 de manera que la junta 100 tiene propiedades satisfactorias para su uso en una aplicación deseada.

La junta 100 se puede usar de modo adecuado en una variedad de ambientes, incluyendo ambientes hostiles donde puede estar sometida a calor extremo, descarga eléctrica, productos químicos oxidantes o corrosivos y radiación. Los ejemplos de tales ambientes se pueden encontrar por toda la industria nuclear y aeroespacial, donde las formas geométricas de las partes complejas son de modo deseable capaces de funcionar durante largos periodos de tiempo y sin degradación del comportamiento, tales como toberas de cohete, envainados de combustible nuclear, álabes de turbina, sistemas de protección térmica, intercambiadores de calor, y similares.

La figura 1B es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una junta 200 entre unos artículos 201, 202 de β -SiC. La junta 200 incluye una matriz 203 de β -SiC dispuesta entre los artículos 201, 202, y por toda la que están dispersadas unas inclusiones 204. La matriz 203 se formó aplicando una suspensión del polímero precerámico con las inclusiones 204 dispersadas en su interior entre los artículos 201, 202, seguida por una pirólisis y una conversión preferente en el β -polimorfo de SiC. Una capa de sellado 205, designada también por "CVI", es una capa de β -SiC formada usando infiltración química en fase vapor, como se describe más adelante con respecto a la figura 1C. Se puede ver en la figura 1B que la capa de sellado 205 se extiende al menos aproximadamente 100 μ m hacia dentro de la matriz 203, dentro de una zona 206, proporcionando así una densificación adicional de dicha matriz 203

en esa zona. Deberá entenderse que la zona 206 puede penetrar parcial o completamente en la junta tras la selección adecuada de los parámetros de tratamiento.

5 El método 1000 para preparar la junta 100 ilustrada en las figuras 1A-1B se proporcionará a continuación con respecto a la figura 1C.

10 El método 1000 incluye preparar una suspensión de polímero precerámico y unas inclusiones de un polimorfo cerámico deseado (etapa 1010). Las inclusiones tienen preferiblemente la forma de polvo que se puede dispersar fácilmente por todo el polímero precerámico, y pueden tener una distribución de formas y tamaños y estar dispuestas en el % en masa deseado, como se describe con mayor detalle en lo que sigue. En una realización ilustrativa, el polímero precerámico es policarbosilano (PCS), que es un líquido viscoso a temperatura ambiente, y las inclusiones tienen la forma de polvo que, en un ejemplo, es polvo de SiC mezclado con el líquido mediante mezcla mecánica y ultrasonificación.

15 A continuación, se preparan (etapa 1020 del método 1000) los artículos a unir. Por ejemplo, antes de la unión, los artículos se pueden cortar y la superficie rectificarse a las dimensiones apropiadas, y limpiar posteriormente. El rectificado y el pulido superficiales se pueden realizar usando métodos adecuados conocidos en la técnica, p. ej., suspensiones de diamante y paños de pulido emparejados.

20 La suspensión se aplica a continuación entre los artículos (etapa 1030 del método 1000). En algunas realizaciones, la suspensión se aplica con una brocha o una espátula a uno o a ambos artículos, y los artículos se sitúan apropiadamente a continuación uno con relación al otro. Alternativamente, uno o ambos artículos se sumergen en la suspensión, y los artículos se sitúan apropiadamente a continuación uno con relación al otro.

25 La suspensión se cura a continuación para formar un cuerpo "verde" sólido (etapa 1040 del método 1000).

El cuerpo verde se piroliza a continuación para formar una cerámica sólida con inclusiones embebidas en la misma (etapa 1050 del método 1000). Dependiendo del polímero precerámico particular que se esté usando, tal pirólisis puede incluir una o más etapas intermedias.

30 A continuación, la cerámica sólida es convertida en el polimorfo deseado de la cerámica para formar una matriz que tiene inclusiones embebidas en la misma, que pueden ser también el mismo polimorfo (etapa 1060 del método 1000). Dependiendo del material cerámico y el polimorfo particulares, tal conversión se produce de manera sustancialmente simultánea con la etapa de pirólisis, o puede ser una etapa posterior, p. ej., calentando hasta una temperatura más alta a continuación de la pirólisis. En algunas realizaciones, la suspensión se puede curar a una primera temperatura para formar el cuerpo verde, el cuerpo verde pirolizar a una segunda temperatura, mayor que la primera, para formar la cerámica sólida y la cerámica sólida cristalizar a una tercera temperatura, mayor que la segunda temperatura. En algunos casos, se aplican múltiples ciclos de aplicación de suspensión y pirólisis para mejorar la densidad de la junta.

35 Por último, la junta se sella usando infiltración química en fase vapor (CVI) (etapa 1060). Los procesos y los productos químicos adecuados para realizar la CVI que son conocidos en la técnica, o se han de desarrollar aún, se pueden adaptar de modo adecuado para aplicar una capa de sellado a la matriz formada en la etapa 1050 y a los artículos primero y segundo. La capa de sellado puede penetrar parcial o completamente una distancia deseada en la matriz 103, p. ej., del 10 al 100%.

Los detalles adicionales sobre las etapas seleccionadas del método 1000 se proporcionarán a continuación con referencia a las figuras 2A-6B.

50 La figura 2A ilustra esquemáticamente estructuras intermedias preparadas durante las etapas 1010, 1050 y 1060 del método 1000. En la realización de la figura 2A, el polímero precerámico dispuesto en la suspensión de la etapa 1010 es de modo ilustrativo PCS, que se convierte finalmente en β -SiC. Como se ha descrito anteriormente con referencia a la etapa 1040 del método 1000, la suspensión se puede aplicar a los artículos y curar para la formación de un cuerpo verde (no mostrado en la figura 2A).

55 A continuación, como se muestra en la figura 2A, durante la etapa 1050 el polímero precerámico es convertido en un polimorfo cerámico que, en la realización ilustrada, incluye una primera etapa (a) en la que los monómeros se polimerizan a una temperatura relativamente baja (p. ej., 100 °C), una segunda etapa (b) en la que el polímero se reticula a una temperatura más alta (p. ej., de 200 a 400 °C) y una tercera etapa (c) en la que el polímero se piroliza a una temperatura todavía más alta (p. ej., de 600 a 850 °C), dando como resultado la formación de una cerámica amorfa.

60 A continuación, como se muestra en la figura 2A, durante la etapa 1060 la cerámica amorfa es convertida en una cerámica cristalina a una temperatura todavía más alta (p. ej., mayor que 1.100 °C). Preferiblemente, la temperatura se selecciona para generar el polimorfo deseado de la cerámica.

65

Las etapas 1050 y 1060 se realizan preferiblemente en una atmósfera inerte tal como argón o vacío. Se debe apreciar que la conversión del polímero precerámico en la matriz 103 cerámica es un proceso activado térmicamente que depende mucho de los parámetros de tratamiento, y que las temperaturas descritas anteriormente con referencia a la figura 2A se pueden modificar de modo adecuado dependiendo del polímero precerámico particular utilizado y del polimorfo cerámico a formar deseado. Preferiblemente, el régimen de calentamiento durante estas etapas de conversión está limitado para impedir la formación de burbujas de gas, y en algunas realizaciones es menor que aproximadamente 4 °C por minuto.

Adicionalmente, incluso aunque la cristalización de la cerámica amorfa sólida puede empezar a una temperatura particular (p. ej., 1.100 °C en la figura 2A), para asegurar la cristalización completa al polimorfo deseado, puede ser preferible calentar la cerámica hasta una temperatura significativamente más alta durante un período prolongado de tiempo. Por ejemplo, la figura 2B es una gráfica de espectros de difracción de rayos X (XRD) obtenidos a temperaturas de 850 °C (espectro 201), 1.300 °C (espectro 202) y 1.700 °C (espectro 203) durante la conversión de PCS en β -SiC, como se ha descrito anteriormente con referencia a las figuras 1C y 2A. El espectro 201 tiene características espectrales resueltas de modo relativamente pobre, que reflejan la estructura amorfa de la cerámica a continuación de la pirólisis. El espectro 202 tiene características espectrales más marcadas, que reflejan un tamaño medio de grano de 10 nm, como se determina usando un análisis de ensanchamiento de picos a continuación del método de Scherrer, que es bien conocido en la técnica. El espectro 203 tiene características espectrales todavía más marcadas, que reflejan un tamaño medio de grano de 100 nm, de nuevo como se determina usando un análisis de ensanchamiento de picos. Se considera que un mayor tamaño de grano cristalino, p. ej., que se desarrolla basándose en un tratamiento prolongado a temperaturas mayores que las requeridas nominalmente para generar un polimorfo particular, puede ser particularmente muy adecuado para su uso en aplicaciones nucleares, puesto que la radiación puede inducir a la amorfización en estructuras cristalinas más finas, dando como resultado un mal comportamiento mecánico. Las características espectrales marcadas bien resueltas del espectro 203 ilustran la alta pureza de fase del material de la junta obtenido de polímeros preparado según el ejemplo anteriormente descrito. Nótese la excelente concordancia con las líneas teóricas para el β -SiC y la ausencia de cualquier otro pico de cristalización que implicaría de otro modo la impureza de fase.

Las etapas de tratamiento descritas anteriormente con referencia a las figuras 1C y 2A se muestran para producir SiC completamente cristalino, con niveles de oxígeno extremadamente bajos si se comparan con los obtenibles por los métodos conocidos previamente. La Tabla 1 resume los resultados de un análisis de composición formado sobre β -SiC preparado basándose en un PCS usando los métodos anteriormente descritos en argón o vacío, si se compara con los valores dados a conocer por Pouskouleli et al., "Metallorganic compounds as preceramic materials 1. Non-oxide ceramics", Ceramic International 15 (1989), páginas 213-229. Como se puede ver en la Tabla 1, el β -SiC formado según la presente invención muestra una reducción mayor que el 85% en contenido de oxígeno si se compara con el SiC dado a conocer por Pouskouleli. Se considera que los niveles de oxígeno y el tamaño del cristal del presente β -SiC son muy adecuados para su uso en reactores nucleares, p. ej., como envainado de combustible. Por ejemplo, tales niveles de oxígeno y tal tamaño del cristal son similares a los de la fibra SiC de grado nuclear, Tyranno SA3, que ha demostrado la conservación de sus propiedades después de la exposición a altas dosis de irradiación con neutrones, como se ha dado a conocer por Snead et al., "Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials", Journal of Nuclear Materials 417 (2011), páginas 330-338.

Tabla 1

Elemento	% dado a conocer por Pouskouleli	% medido en β -SiC (argón)	% medido en β -SiC (vacío)
Si	48,8	49,8	49,8
C	48,8	49,9	49,9
O	2,4	0,35	0,19
Zr	Sin datos	< 0,025	< 0,025
TM	Sin datos	< 0,005	< 0,005

Como se ha señalado anteriormente, añadiendo inclusiones 104 al polímero precerámico durante la etapa 1010 del método 1000 se puede aumentar significativamente la resistencia y la durabilidad de la junta acabada 100 aumentando la densidad de la matriz 103. Por ejemplo, a medida que el polímero precerámico es convertido en la matriz 103, puede contraerse y/o generar gases que forman huecos y grietas que debilitarían de otro modo la junta 100. Las inclusiones 104 pueden estar incluidas en tal proporción, y con una distribución tal de formas y tamaños, como para ocupar sustancialmente huecos y grietas en la junta y/o para impedir sustancialmente la formación de tales huecos y grietas que resultarían de otro modo de tal contracción. Las inclusiones pueden incluir esferas, laminillas, filamentos, fibras y/o formas irregulares de β -SiC que tienen diámetros y/o longitudes en el intervalo de nanómetros a milímetros.

En una realización preferida, se considera que las inclusiones 104 de factor de forma alto (p. ej., con un factor de forma de 1:2 o mayor, o 1:5 o mayor, o 1:10 o mayor) son particularmente útiles para mejorar la resistencia y la tenacidad mecánicas de la matriz 103. Específicamente, las inclusiones 104 "cortas", que son más cortas que una

longitud crítica para puentear una grieta o un espacio, pueden mejorar el comportamiento mecánico de la junta 100 resistiendo el tirón desde la matriz, cuando se somete la matriz 103 a fractura. Por comparación, las inclusiones 104 “largas”, que exceden la longitud crítica necesaria para el comportamiento mecánico mejorado de la junta, mejoran el comportamiento puentear las grietas de la matriz, deslizándose posteriormente en el interior de la misma y fracturándose a continuación. Una imagen SEM de nanofilamentos de β -SiC 304 con factor de forma alto que se pueden usar de modo adecuado como inclusiones 104 en la matriz 103 se proporciona en la figura 3A.

El comportamiento mejorado de las inclusiones 104 de factor de forma alto se puede ver en la figura 3B, que es una gráfica Weibull que ilustra la resistencia de cizalladura característica (σ_{ch}) medida y el módulo de Weibull (m) para juntas de β -SiC acabadas que se han formado usando una suspensión con diferentes formas de inclusiones 104 de β -SiC, específicamente esferas (designadas con triángulos en la figura 3B) o filamentos (designados con rombos en la figura 3B). Como se puede ver en la figura 3B, los filamentos mejoran la resistencia de cizalladura característica (σ_{ch}) y el módulo de Weibull (m) de las juntas acabadas entre aproximadamente el 17% y el 21%, respectivamente, si se comparan con las esferas.

Los cambios en el tamaño y la morfología de las grietas y los huecos se pueden ver en las figuras 4A-4B, que son imágenes SEM de unas juntas de β -SiC acabadas 400, 400' preparadas, respectivamente, usando esferas y filamentos de β -SiC. Como se puede ver en la figura 4A, una matriz 403 con inclusiones esféricas está dispuesta entre los artículos primero y segundo 401, 402 y tiene varias grietas verticales que abarcan el grosor de la junta, mientras que en la figura 4B, una matriz 403' con inclusiones en forma de filamentos está dispuesta entre los artículos primero y segundo 401', 402' y tiene huecos más pequeños y más redondos, y una matriz más homogénea. El tamaño y la forma de las inclusiones pueden afectar a cómo evolucionan las especies volátiles a medida que el polímero precerámico es convertido en una cerámica de un polimorfo deseado (p. ej., β -SiC), dando así como resultado los diferentes tamaños y formas de poro en las figuras 4A-4B. Las inclusiones esféricas y en forma de filamentos no son distinguibles fácilmente en las figuras 4A-4B, dado que tienen sustancialmente la misma composición que la matriz 403 y tienen una dimensión considerablemente más pequeña que la escala gráfica en las figuras.

La fracción de carga (denominada también % en masa) de las inclusiones 104 en la suspensión de la etapa 1010 de la figura 1C se puede seleccionar dependiendo de la aplicación particular. En algunas realizaciones, el % en masa de las inclusiones puede estar entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 90% o más, o entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 80%, o entre aproximadamente el 20% y aproximadamente el 70%, o entre aproximadamente el 30% y aproximadamente el 60%, o entre aproximadamente el 40% y aproximadamente el 50%. Por ejemplo, la figura 5 ilustra la variación de masa porcentual de la cerámica a medida que es convertida de polímero precerámico (p. ej., aproximadamente a 25 °C) a β -SiC (p. ej., por encima de aproximadamente 850 °C) basándose en suspensiones que no contienen ninguna inclusión (“polímero base”), que contienen el 33% en masa de inclusiones y que contienen el 50% en masa de inclusiones. Las masas de las cerámicas intermedia y final están normalizadas por la masa inicial del polímero precerámico, y se puede denominar “rendimiento cerámico”. La figura 5 muestra una mejora espectacular en el rendimiento cerámico (p. ej., una reducción en la pérdida de masa) de hasta casi el 90% cuando se añade el 50% en masa de polvo de SiC a la suspensión, y una mejora algo menos espectacular cuando se añade el 33% en masa de polvo de SiC a la suspensión. La Tabla 2 enumera el rendimiento cerámico máximo para las tres muestras medidas en la figura 5, p. ej., para cerámicas formadas usando suspensiones que no contienen ninguna inclusión (“polímero base”), que contienen el 33% en masa de inclusiones o que contienen el 50% en masa de inclusiones. El rendimiento cerámico aumentado para las cerámicas que tienen mayor % en masa de inclusiones se puede atribuir a una concentración de defectos disminuida que resulta de una densidad mejorada de la junta.

Tabla 2

Composición de la suspensión	Rendimiento cerámico (%) de la cerámica usando una suspensión
Polímero base	71
33% en masa de polvo de SiC	83
50% en masa de polvo de SiC	89

Así, seleccionando conjuntamente el % en masa y las formas de las inclusiones, se puede obtener una junta tal como se fabrica, que tiene una porosidad reducida de la junta y, así, una resistencia mejorada de la junta, si se compara con una junta que carece de tales inclusiones.

Las inclusiones 104 se pueden tratar además para mejorar su dispersabilidad en la suspensión de polímeros precerámicos, para mejorar la extensión hasta la que cada inclusión conserva sus características cuando se incorpora en la junta acabada y/o para mejorar la tenacidad a la fractura de la junta favoreciendo el deslizamiento de inclusión con relación a la matriz durante la deformación de la junta. Por ejemplo, las inclusiones pueden incluir una capa delgada de revestimiento de interfase de carbono pirolítico que impide que las inclusiones sean incluidas totalmente durante el proceso de cristalización descrito más adelante con referencia a la etapa 1050 del método

1000. La suspensión puede incluir también uno o más aglomerantes, vehículos, plastificantes, dispersantes, ayudas de sinterización u otras ayudas de tratamiento conocidas en la técnica.

5 Para reforzar y sellar la junta, se puede realizar una etapa de infiltración química en fase vapor después de que la suspensión ha sido convertida completamente en el polimorfo cerámico deseado, p. ej., β -SiC, para formar una capa de sellado. Se considera que tal etapa es importante para las juntas de grado nuclear, dado que la capacidad para conservar el helio y los productos de fisión requiere que la junta sea sustancialmente impermeable. En una realización ilustrativa de tal etapa, se deposita β -SiC, por la reacción de descomposición térmica de metiltriclorosilano (MTS) en un gas portador de hidrógeno, en y sobre la matriz 103 y los artículos 101 y 102 para formar la capa de sellado 105, tal como se ilustra en las figuras 1A-1B. Esta reacción puede tener lugar por un amplio intervalo de temperaturas, presiones y concentraciones de MTS adecuadas. Las condiciones de infiltración a modo de ejemplo varían entre 800 y 1.400 °C, entre 3 y 1.000 mbar y unas presiones parciales de MTS de 0,01 a 5,0 mbar. Se pueden usar de modo adecuado otras condiciones y otras sustancias reaccionantes de CVI.

15 Tal aplicación de CVI después de la unión obtenida por la suspensión se puede denominar método "híbrido", y puede mejorar más la junta y hacerla de grado nuclear. En realidad, cualquier porosidad abierta residual en la matriz obtenida por la suspensión se puede usar como trayectoria de flujo de sustancias reaccionantes, para la sustancia o sustancias reaccionantes de CVI al interior de la junta, y extender así parcial o completamente la capa de sellado 105 hacia dentro de la matriz 103. Esta zona adicional de la capa de sellado (p. ej., la zona 106 ilustrada en las figuras 1A-1B) no solamente aumenta la densidad de la junta, sino también reduce o elimina los defectos superficiales, sellando los poros, y aumenta la densidad y la resistencia globales de la junta. Además, la deposición y la infiltración adicionales de la capa de sellado sobre zonas de los artículos 101, 102 en el exterior de la junta pueden proporcionar una barrera impermeable a los productos de fisión y el helio que se deben mantener dentro de la barra de combustible. La bibliografía existente ha establecido que las capas de SiC con base CVD, tan delgadas como 35 micrómetros, pueden ser suficientes para la conservación de los productos de fisión, véase Causey et al., "The use of silicon carbide as a tritium permeation barrier", Journal of Nuclear Materials, 220-222 (1995), páginas 823-826. Las condiciones de tratamiento por CVI se pueden seleccionar para permitir una infiltración significativa de la capa de sellado 105 hacia dentro de la junta 100.

30 Como se describe en la Tabla 3, una junta híbrida de β -SiC a modo de ejemplo, preparada usando una suspensión de aproximadamente el 50% en filamentos de β -SiC en PCS y tratada con CVI para formar una capa de sellado de β -SiC, muestra una mejora notable tanto en resistencia característica como en módulo de Weibull, si se compara con una junta preparada usando solamente la suspensión de PCS basada en filamentos, o con PCS únicamente. La junta híbrida tuvo una resistencia de cizalladura aparente característica de aproximadamente 50,7 MPa, aproximadamente el 239% la de la junta preparada usando una suspensión de PCS y aproximadamente el 975% la de la junta preparada usando PCS únicamente. El módulo de Weibull de la junta híbrida fue aproximadamente 6,7, aproximadamente el 171% el de la junta preparada usando una suspensión de PCS y aproximadamente el 353% el de la junta preparada usando PCS únicamente. Por consiguiente, las juntas proporcionadas en la presente memoria tienen propiedades mecánicas significativamente mejoradas frente a las que se pueden obtener usando los métodos conocidos previamente, y se consideran en realidad que cumplen los requisitos para las aplicaciones nucleares.

Tabla 3

Material de la junta	Módulo de Weibull	Resistencia de cizalladura ap. característica (MPa)
Híbrido	6,7	50,7
Suspensión de PCS	3,9	21,2
PCS	1,9	5,2

45 Deberá entenderse que se puede preparar cualquier junta adecuada según la presente invención, que incluye, pero no se limita a una junta a tope, tal como la ilustrada en las figuras 1A-1B, una junta solapada, una junta a inglete, una junta en caja, una junta en cola de milano, una junta en zócalo, una junta de acanaladura, una junta de lengüeta y acanaladura o una junta de entalla y espiga. Adicionalmente, se pueden unir artículos de cualquier forma adecuada, que incluyen, pero no se limitan a columnas, varillas, cilindros, tubos, placas, láminas, películas, varillas cuadradas, conos, formas troncocónicas, pirámides y romboides. Los artículos no tienen que tener necesariamente la misma forma entre sí. En una realización ilustrativa, el primer artículo es un tubo hueco y el segundo artículo es una tapa que la junta 100 sella al tubo. El tubo puede estar envainado para material combustible nuclear.

55 Adicionalmente, se pueden preparar de modo adecuado juntas que tienen una variedad de grosores. El grosor de la junta está definido por el espacio entre los artículos a unir, así como la viscosidad de la suspensión aplicada a la junta. Se han preparado juntas adecuadas que tienen grosores entre 10 y 200 micrómetros. Por ejemplo, la figura 6A es una imagen SEM de una junta 600 entre unos artículos 601 y 602, que incluye una matriz 603 que tiene un grosor de aproximadamente 10 micrómetros. La figura 6B es una imagen SEM de una junta 600' entre unos artículos 601' y 602', que incluye una matriz 603' que tiene un grosor de aproximadamente 200 micrómetros. Se pueden preparar también juntas más gruesas y más delgadas.

Se describen también en la presente memoria métodos que pueden ser adaptados de modo adecuado para preparar juntas para artículos formados a partir de otros tipos de materiales. Por ejemplo, se pueden unir otros polimorfos de SiC, como lo pueden hacer otras cerámicas tales como nitruros de silicio, diversos óxidos y mezclas de los diversos óxidos, incluyendo mezclas de los óxidos con carburo de silicio. Tales óxidos pueden incluir óxidos de aluminio, níquel, lantano, bario, cinc, litio, cobalto, cadmio, cerio, cromo, antimonio, hierro, itrio, tántalo, volframio, estroncio, calcio, bismuto, estaño, manganeso, magnesio, circonio, titanio, plomo, niobio y silicio. Otras cerámicas adecuadas incluyen materiales minerales en bruto, tales como *shale*, cerámica de gres, arcilla, bauxita, cianita, bentonita, caolín, pirofilita, talco, feldespato, sienita nefelínica, wollastonita, espodumena, sílex (cuarzo), zircón, zirconatos y corderoita, así como mezclas de los mismos con otros materiales minerales en bruto o con uno o más de los óxidos cerámicos, nitruro de silicio y carburo de silicio.

REIVINDICACIONES

1. Una junta de grado nuclear entre unos artículos de cerámica primero y segundo que comprenden, cada uno de ellos, una cerámica, comprendiendo la junta de grado nuclear:

una matriz que comprende la cerámica y que se extiende entre los artículos primero y segundo;
 una pluralidad de inclusiones que comprenden la cerámica y que están distribuidas por toda la matriz; y
 una capa de sellado sustancialmente impermeable que comprende la cerámica dispuesta, respectivamente, sobre los artículos de cerámica primero y segundo y la matriz;
 en donde la matriz se obtiene de una suspensión de polímeros precerámicos y la capa de sellado sustancialmente impermeable se obtiene por infiltración química en fase vapor (CVI),
 en donde la infiltración química en fase vapor se realiza después de la formación de la matriz;
 en donde la cerámica es β -SiC, y en donde la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado sustancialmente impermeable comprenden, cada una de ellas, más del 99,0% en peso de β -SiC.

2. La junta de grado nuclear según la reivindicación 1, en donde los artículos primero y segundo comprenden, cada uno de ellos, un polimorfo cerámico, comprendiendo la matriz el polimorfo cerámico; comprendiendo la pluralidad de inclusiones el polimorfo cerámico; y comprendiendo la capa de sellado sustancialmente impermeable el polimorfo cerámico.

3. La junta de grado nuclear según la reivindicación 2, en donde la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado sustancialmente impermeable consisten, cada una de ellas, esencialmente en el mismo polimorfo cerámico, o en donde los artículos primero y segundo consisten, cada uno de ellos, esencialmente en el mismo polimorfo cerámico.

4. La junta de grado nuclear según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de sellado sustancialmente impermeable se extiende parcial o completamente hacia dentro de la matriz.

5. La junta de grado nuclear según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la junta de grado nuclear tiene sustancialmente la misma composición que cada uno de los artículos primero y segundo, o en donde la junta de grado nuclear tiene sustancialmente la misma resistencia mecánica que cada uno de los artículos primero y segundo, o en donde la junta de grado nuclear tiene sustancialmente el mismo coeficiente de expansión térmica que cada uno de los artículos primero y segundo, o en donde la junta de grado nuclear tiene una resistencia de cizalladura aparente característica de al menos 1 MPa.

6. La junta de grado nuclear según la reivindicación 1, en donde la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado sustancialmente impermeable comprenden, cada una de ellas, más del 99,7% en peso de β -SiC.

7. Un método para preparar una junta de grado nuclear entre unos artículos primero y segundo que comprenden, cada uno de ellos, un polimorfo cerámico, comprendiendo el método:

- (a) preparar una suspensión que comprende un polímero precerámico y una pluralidad de inclusiones, comprendiendo las inclusiones el mismo polimorfo cerámico;
- (b) aplicar la suspensión de polímeros precerámicos entre los artículos primero y segundo;
- (c) curar la suspensión de polímeros precerámicos para formar un cuerpo verde;
- (d) pirolizar el cuerpo verde para formar una cerámica sólida que contiene la pluralidad de inclusiones;
- (e) convertir la cerámica sólida en una matriz que comprende el mismo polimorfo cerámico y que tiene la pluralidad de inclusiones en su interior; y
- (f) reforzar la junta de grado nuclear aplicando una capa de sellado sustancialmente impermeable después de que la suspensión de polímeros precerámicos ha sido convertida completamente en el polimorfo cerámico sobre las superficies exteriores de los artículos primero y segundo y penetrando parcial o completamente en la matriz de la junta de grado nuclear, en donde la capa de sellado impermeable comprende el mismo polimorfo cerámico, en donde la capa de sellado impermeable se obtiene por infiltración química en fase vapor (CVI);

en donde el polimorfo cerámico es β -SiC.

8. El método según la reivindicación 7, en donde la matriz, la pluralidad de inclusiones y la capa de sellado impermeable consisten, cada una de ellas, esencialmente en el mismo polimorfo cerámico, o en donde las inclusiones comprenden filamentos del polimorfo cerámico que incluyen opcionalmente un revestimiento de interfase.

9. El método según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde la suspensión se cura a una primera temperatura para formar el cuerpo verde, el cuerpo verde se piroliza a una segunda temperatura, mayor que la primera, para formar la cerámica sólida y la cerámica sólida cristaliza a una temperatura mayor que la segunda temperatura.
- 5 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde el polímero precerámico comprende policarbosilano.
- 10 11. El método según la reivindicación 7, en donde la aplicación de la infiltración química en fase vapor comprende aplicar gases reaccionantes que contienen silicio y carbono, en un gas portador, a los artículos primero y segundo y a la matriz.
- 15 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-11, que comprende además repetir las etapas (b)-(e) una o más veces adicionales.
- 20 13. La junta de grado nuclear según la reivindicación 1, en donde al menos uno de la matriz, las inclusiones, la capa de sellado sustancialmente impermeable y los artículos de cerámica primero y segundo comprende un polimorfo cerámico diferente de al menos otro de la matriz, las inclusiones, la capa de sellado sustancialmente impermeable y los artículos de cerámica primero y segundo, o en donde al menos uno de la matriz, las inclusiones, la capa de sellado sustancialmente impermeable y los artículos de cerámica primero y segundo comprende un material cerámico diferente de al menos otro de la matriz, las inclusiones, la capa de sellado sustancialmente impermeable y los artículos de cerámica primero y segundo.

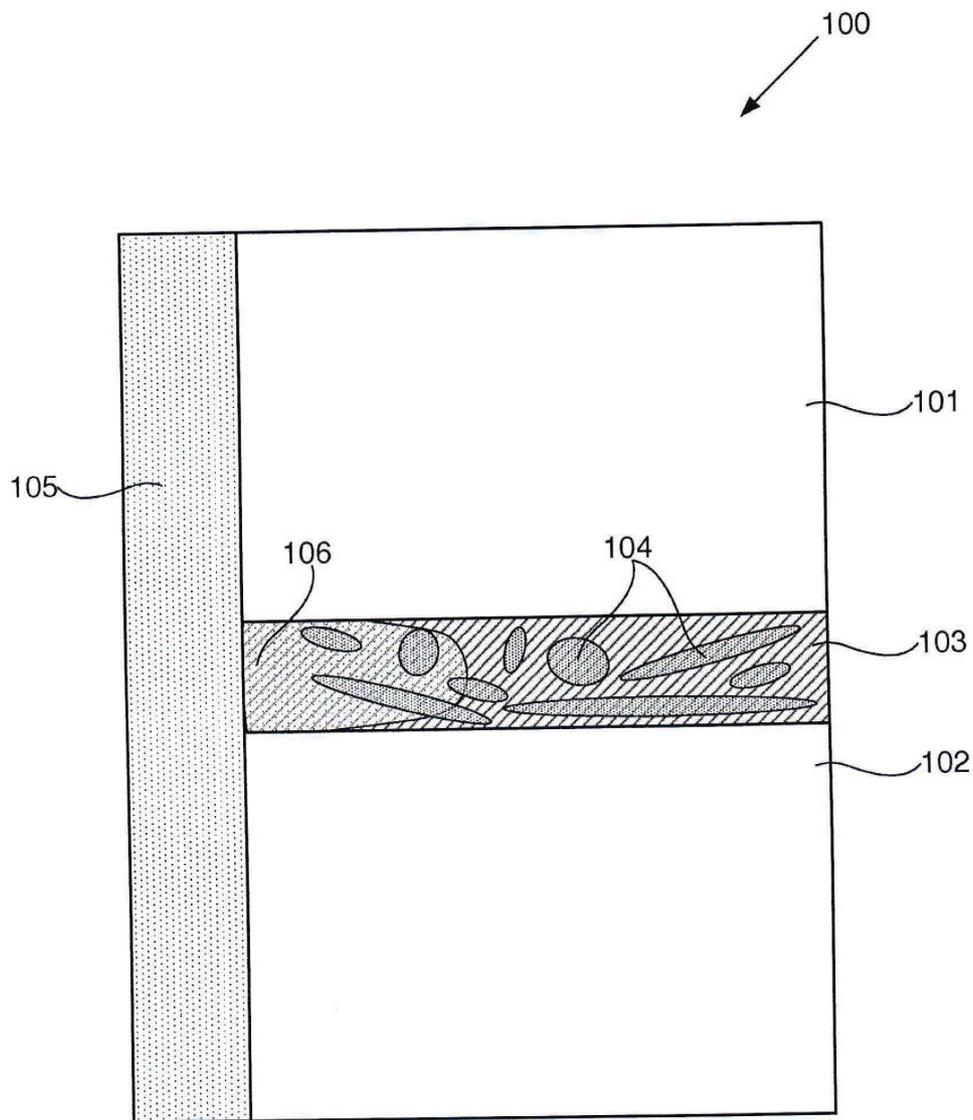


FIG. 1A

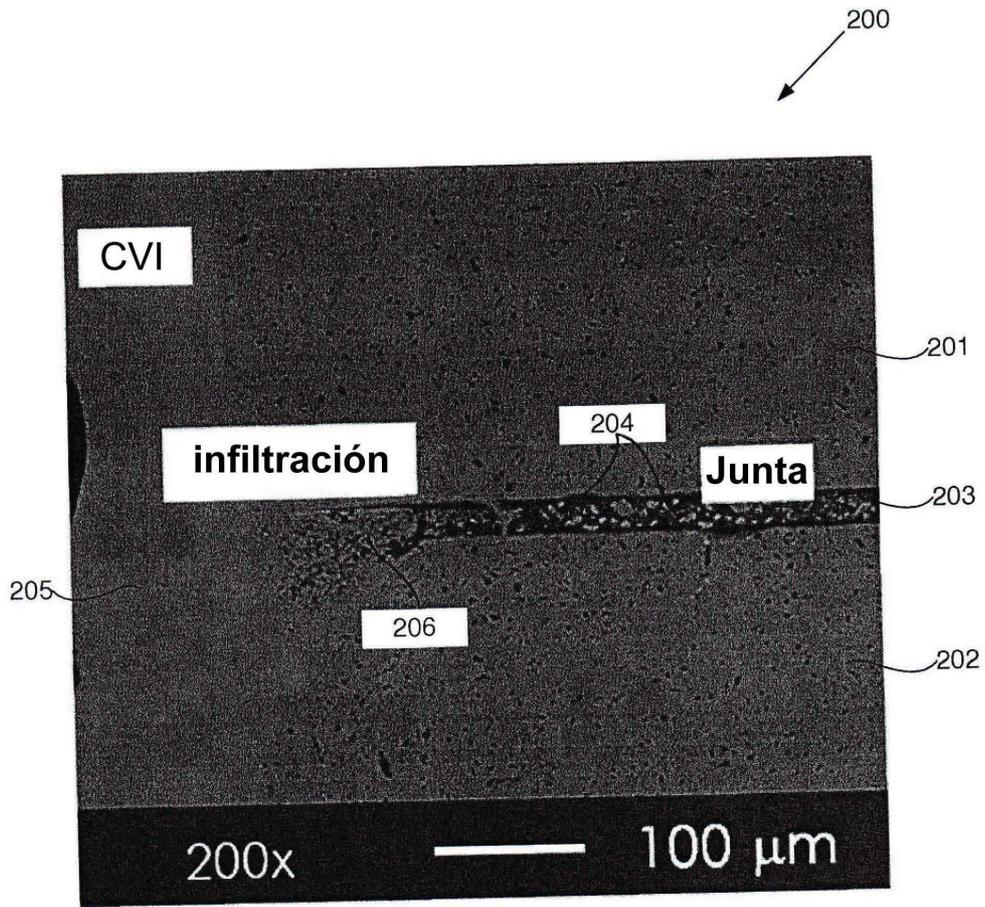


FIG. 1B

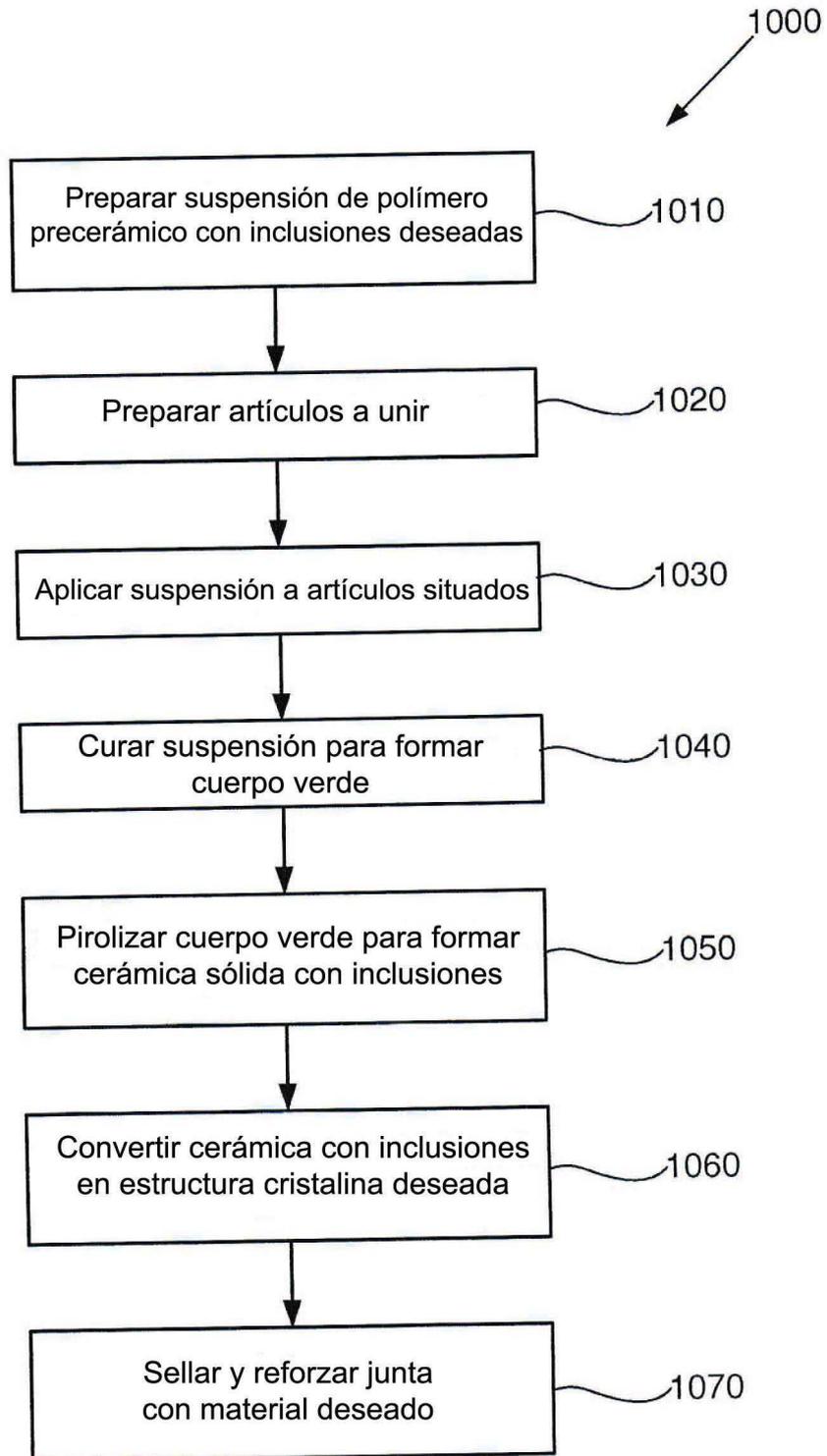


FIG. 1C

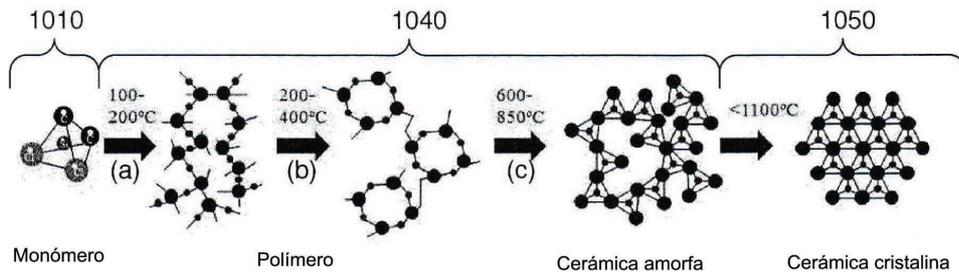


FIG. 2A

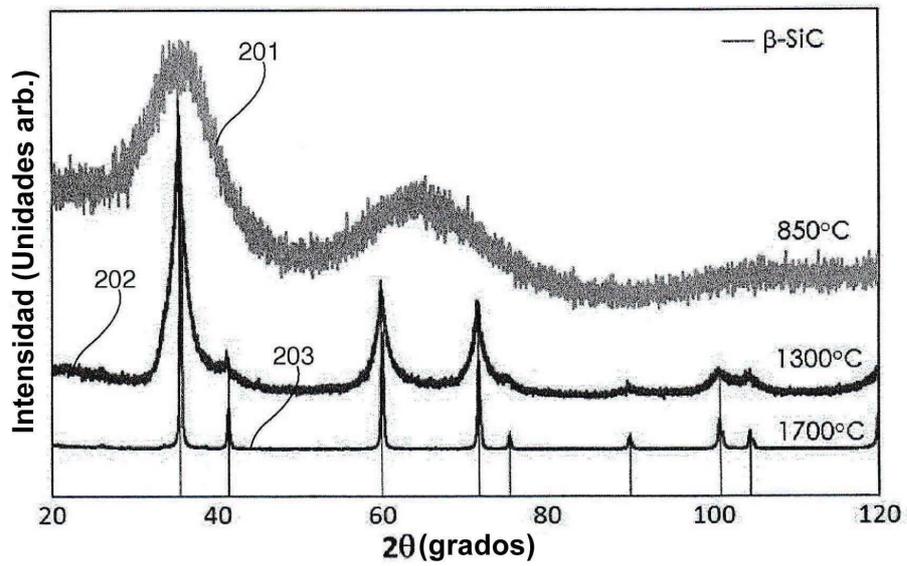


FIG. 2B

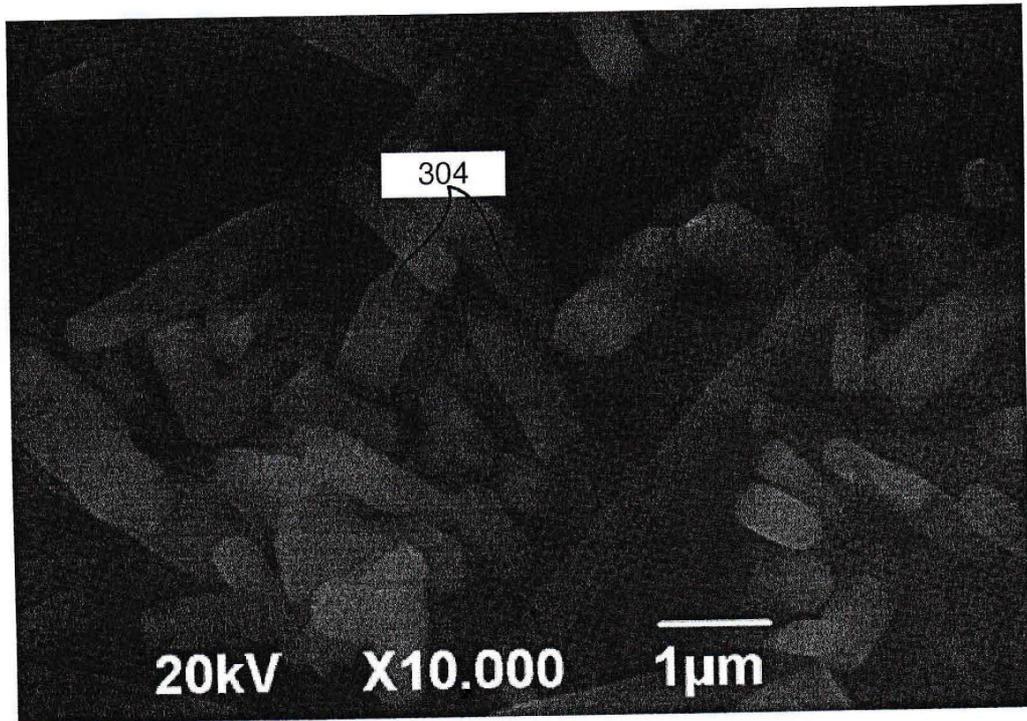


FIG. 3A

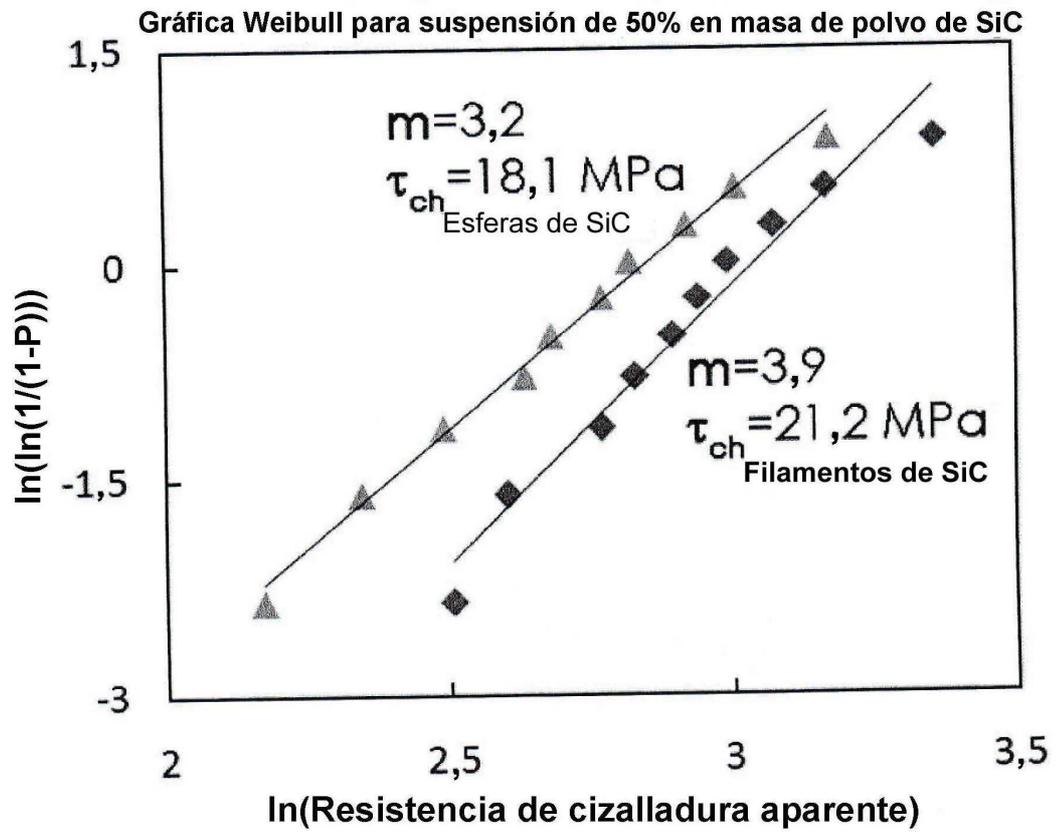


FIG. 3B

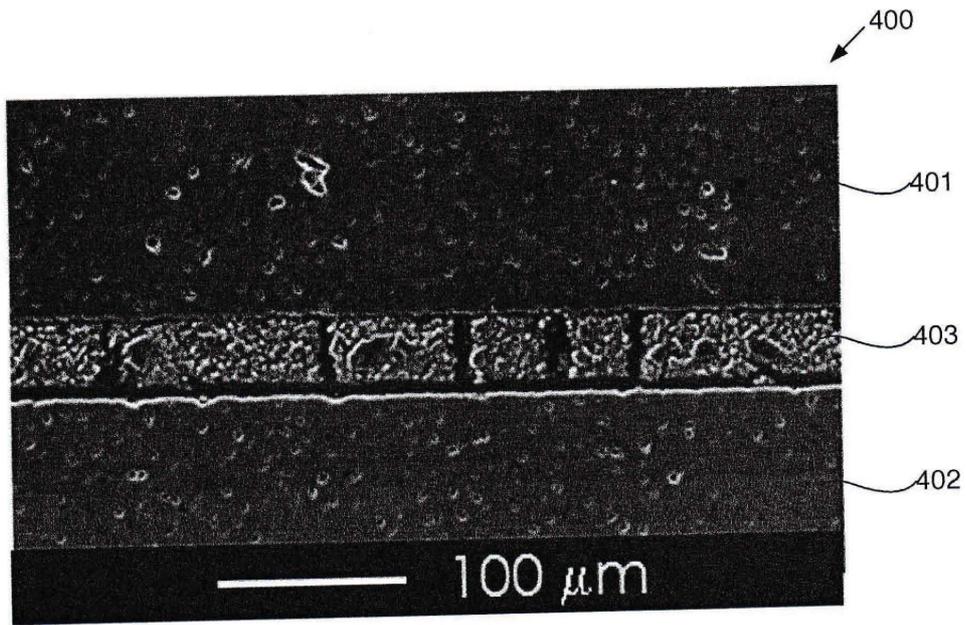


FIG. 4A

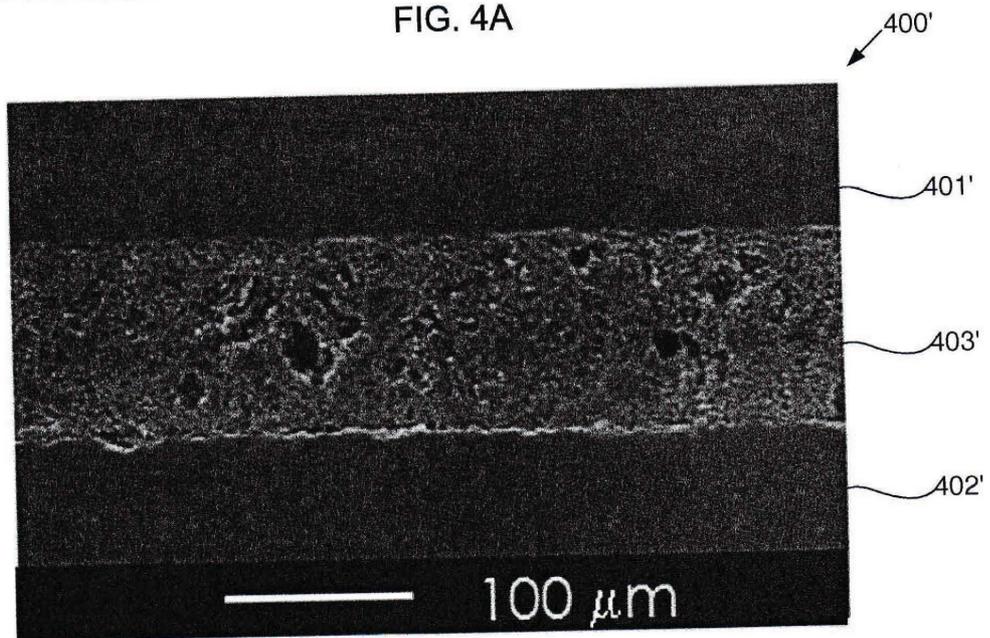


FIG. 4B

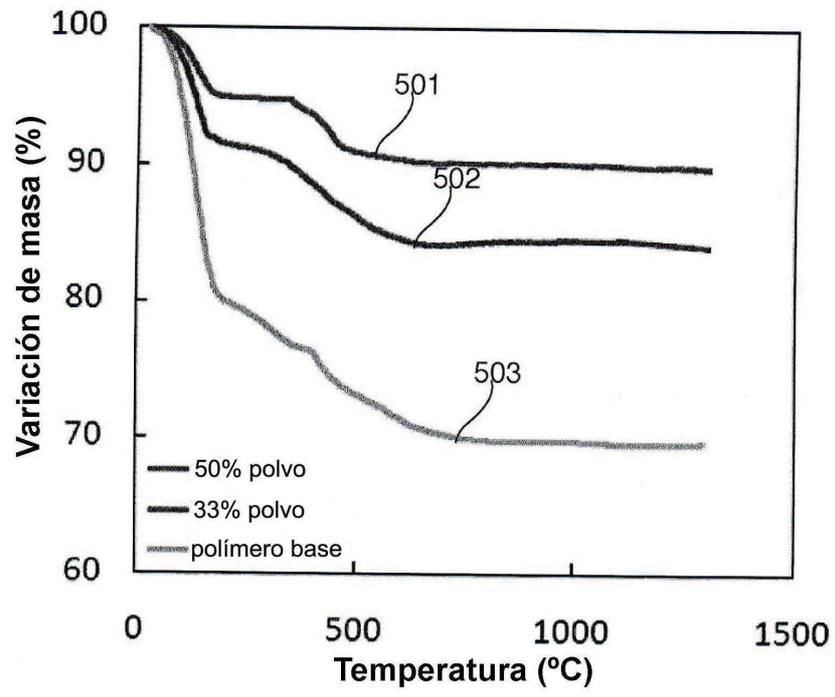


FIG. 5

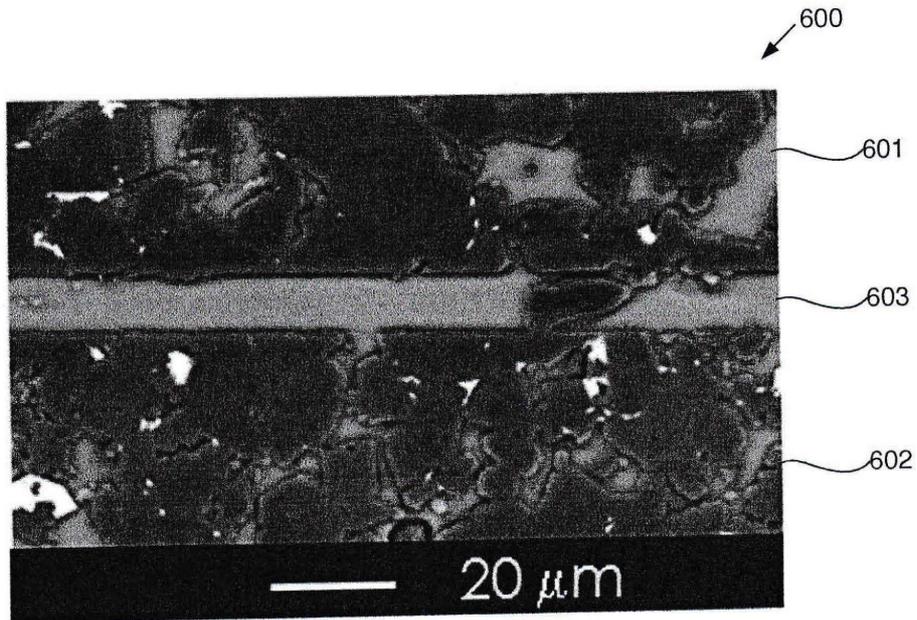


FIG. 6A

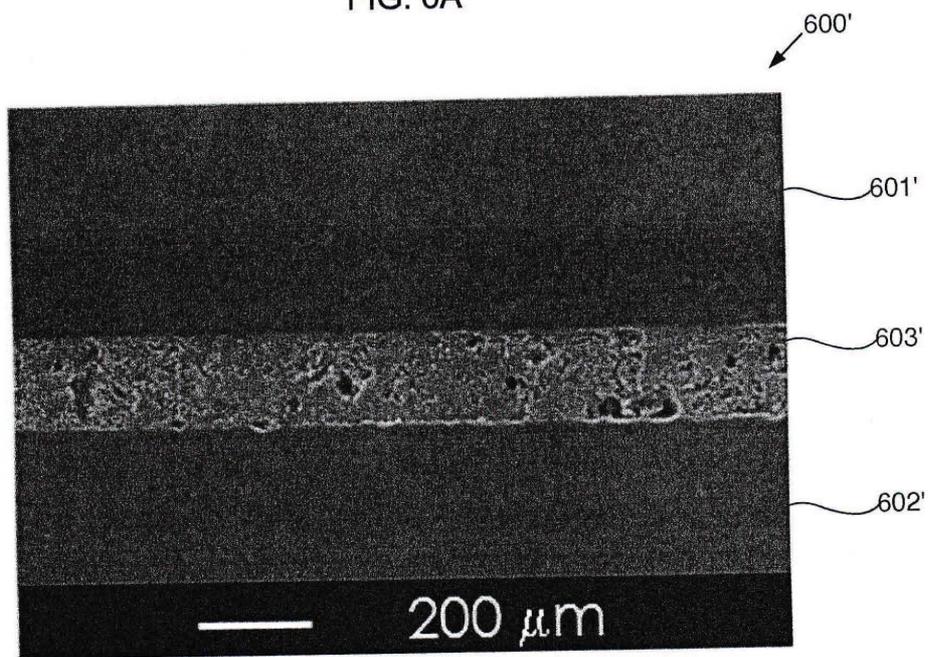


FIG. 6B