



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 971**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10002472 .8**

96 Fecha de presentación : **10.03.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2230707**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **Interconector de una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido.**

30 Prioridad: **12.03.2009 AT GM146/2009**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.05.2011**

73 Titular/es: **PLANSEE SE**  
**6600 Reutte, AT**

72 Inventor/es: **Brandner, Marco;**  
**Kraussler, Wolfgang;**  
**Leichtfried, Gerhard y**  
**Venskutonis, Andreas**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 358 971 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

La invención se refiere a un interconector de una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido de una aleación de cromo sinterizada, con poros debidos a la sinterización, con Cr > 90 % en peso, entre el 3 y el 8 % en peso de Fe y, opcionalmente, entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo de los metales de tierras raras. La invención se refiere, además, a un procedimiento para la fabricación de un interconector, así como a una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido que contiene un interconector.

El interconector metálico (denominado también placa bipolar o colector de corriente) es un componente esencial de una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido (denominada también pila de combustible de óxido sólido, pila de combustible de alta temperatura o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)).

Una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido se hace funcionar habitualmente a una temperatura de servicio de 650°C a 1.000°C. El electrolito está formado por un material cerámico sólido, que es capaz de conducir iones de oxígeno, aunque tiene un efecto aislante para los electrones. En K. Wincewicz, J. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", Journal of Power Sources (2005) están descritos como materiales de electrolito óxido de circonio dotado de itrio, escandio o calcio (YSZ, SSZ o CSZ), óxido de lantano dotado y óxido de cerio dotado. Para el cátodo y el ánodo se usan cerámicas que conducen iones y electrones, como por ejemplo manganato de lantano dotado de estroncio (LSM) para el cátodo y un cermet de níquel-YSZ (o SSZ, CSZ) para el ánodo.

El interconector está dispuesto entre las distintas células, apilándose células, capas de contacto opcionalmente previstas e interconectores formando un stack. El interconector conecta las distintas células en serie y acumula así la electricidad generada en las células. Además, apoya las células mecánicamente y se encarga de una separación y conducción de los gases de reacción en el lado del ánodo y del cátodo. El interconector está expuesto a altas temperaturas tanto a un medio oxidante como a un medio reductor. Esto requiere una resistencia a la corrosión correspondientemente alta. Además, el coeficiente de dilatación térmica del interconector desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de servicio máxima debe estar adaptado bien al coeficiente de dilatación térmica del material del electrolito, del ánodo y del cátodo. Otros requisitos son la estanqueidad a los gases, una capacidad de conducir electrones elevada, constante, así como una conductividad térmica lo más alta posible a la temperatura de servicio.

Por lo general, en las aplicaciones a altas temperaturas más diversas se usan sobre todo aleaciones que forman óxido de aluminio y óxido de cromo, en parte con partes de silicio, en vista de las buenas propiedades anticorrosivas a altas temperaturas. Debido a que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  no tienen la capacidad de conducir electrones, para los interconectores en pilas de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido se proponen preferiblemente aleaciones que forman óxido de cromo. Las aleaciones de cromo y hierro presentan aquí un comportamiento de dilatación térmica muy bien adaptado unido a una gran resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión puede mejorarse aún más añadiéndose itrio. En el documento JP-A-02258946 se da a conocer una aleación de cromo con entre el 5 y el 50 % en peso de Fe y un óxido de tierra rara de un metal del grupo Y, La, Ce, Nd con un tamaño de partículas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . El documento EP-A-0510495 describe, entre otros, un material sinterizado, resistente al calor, reforzado por dispersión de óxido, que contiene entre el 0,2 y el 2 % en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en forma finamente dispersa con un tamaño de partículas de 0,1  $\mu\text{m}$  como máximo, pudiendo estar formado el material matriz entre otros materiales también por un material de base de cromo con entre el 0 y el 20 % en peso de Fe y entre el 0 y el 10 % en peso de un elemento del grupo Al, Mo, W, Nb, Ta, Hf y Al-Ti. El Fe se añade para aumentar la sinterabilidad. Al está presente en la matriz de una forma intermetálica precipitada para aumentar la resistencia. La fabricación se realiza mediante una aleación mecánica, indicándose como proceso de compresión sólo procesos de sinterización apoyados por presión, es decir, prensado en caliente, prensado isostático en caliente y extrusión de polvo en caliente.

El documento EP-A-0570072 describe una aleación de cromo con entre el 0,005 y el 5 % en peso de al menos un óxido del grupo de los metales de tierras raras, entre el 0,1 y el 32 % en peso de al menos un metal del grupo Fe, Ni y Co, hasta el 30 % en peso de al menos un metal del grupo Al, Ti, Zr, Hf, hasta el 10 % en peso de al menos un metal del grupo V, Nb, Mo, Ta, W, Re, hasta el 1 % en peso de al menos un elemento del grupo C, N, B y Si. La fabricación se realiza mediante mezcla del polvo, prensado, sinterización, envoltura de la placa sinterizada en chapa de acero y laminado en caliente de la placa envuelta.

El uso de una aleación de Cr-Fe para pilas de combustible está descrito por primera vez en el documento US 3,516,865. El contenido de Cr está situado entre el 15 y el 85 % en peso. Opcionalmente, la aleación puede contener Y, Hf, Zr o Th. El documento EP-A-0578855 describe un componente metálico de una aleación de cromo con entre el 3 y el 10 % atómico de Fe, así como entre el 0,5 y el 5 % atómico de un metal de tierra rara y/o de un óxido de tierra rara para pilas de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido, que están provistas de un electrolito sólido cerámico de YSZ.

El documento WO 95/026576 A1 describe una placa bipolar de una aleación que forma óxido de cromo, por ejemplo Cr-5Fe-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una capa superficial enriquecida con Al en la zona de los canales de gas. La zona enriquecida con Al se obtiene mediante calorizado formándose las fases intermetálicas Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> o Cr<sub>4</sub>Al<sub>9</sub>. En la zona de las superficies de contacto eléctricas, la zona enriquecida con Al vuelve a eliminarse mediante un proceso costoso de amolado para impedir una reducción de la conductividad mediante la formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Durante el servicio, se forma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las paredes de los canales de gas.

Puesto que para el ajuste de una corriente definida, el interconector presenta una geometría de superficie compleja, son ventajosos procedimientos de la metalurgia de los polvos, que generan la forma final sin un mecanizado posterior. El

5 documento WO 02/055747 A1 describe un procedimiento de la metalurgia de los polvos para la fabricación de cuerpos  
 10 moldeados de alta densidad de una aleación con al menos el 20 % en peso de Cr, Fe, así como con una o varias partes de  
 aleación metálicas y/o cerámicas adicionales, prensándose y sinterizándose el interconector con una forma cercana a la forma  
 final usándose una preparación de polvos con polvo de cromo elemental y un polvo de aleación madre de hierro y las partes  
 adicionales de la aleación. Los interconectores fabricados de este modo pueden unirse mediante soldadura indirecta sin  
 mecanizado posterior para formar interconectores listos para ser instalados. Una fabricación económica es en general una  
 condición previa importante para una introducción amplia de aleaciones de cromo como interconectores en pilas de  
 combustible de alta temperatura y de electrolito sólido. Resultan costes de fabricación elevados por el uso de polvo de cromo  
 muy puro (2N5). Se da especial importancia a los elementos que reducen la conductividad de la capa de óxido de cromo. La  
 alta pureza requiere el uso de minerales de alta calidad y de procedimientos especiales de limpieza. Puesto que para una  
 fabricación industrial de la pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido es necesaria una reducción de los  
 costes del sistema y en vista de que el interconector representa una parte considerable de los costes totales, sería ventajoso el  
 uso de polvos más económicos.

15 El documento WO 2004/012885 A2 describe un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada, por  
 ejemplo un interconector, formado por un cuerpo base en forma de disco o de placa con una multitud de elevaciones en forma  
 de botones y/o almas, que se convierten con superficies laterales inclinadas en el cuerpo base, mediante un prensado y una  
 sinterización en una forma cercana a la forma final de materiales de partida en forma de polvo, realizándose la conformación  
 20 en un proceso de prensado de dos etapas. Un procedimiento de la metalurgia de los polvos mediante el cual se obtienen  
 componentes con contorno final sólo es posible con una contracción por sinterización reducida a moderada, puesto que una  
 contracción por sinterización elevada no puede ajustarse de una forma suficientemente constante debido a las fluctuaciones  
 de las propiedades físicas de los polvos. Además, una porosidad residual después del proceso de sinterización es favorable  
 para la segunda etapa de prensado, en la que se obtiene el contorno final. Por lo tanto, los componentes fabricados según el  
 documento WO 2004/012885 A2 presentan una porosidad residual. Es conocido llenar los poros debidos a la sinterización  
 mediante la formación de un óxido del material matriz. En el caso de productos de acero sinterizado, este proceso se  
 denomina pavonado. En este proceso, el componente sinterizado se trata en vapor de agua a una temperatura elevada de tal  
 modo que los poros debidos a la sinterización se llenan con  $Fe_2O_3$ . Un llenado de los poros debidos a la sinterización con un  
 óxido del mismo género también puede aplicarse en el caso de aleaciones de cromo. No obstante, aquí es un inconveniente  
 que el llenado de los poros debidos a la sinterización se realiza desde el exterior hacia el interior, por lo que a lo largo del  
 tiempo del proceso la permeabilidad al oxígeno se desplaza al interior del interconector impidiéndose de este modo un llenado  
 homogéneo de los poros cercanos al centro. Además, un interconector presenta típicamente una estructura de botones y/o  
 30 almas en la superficie, lo cual conlleva espesores de pared localmente diferentes. También esto dificulta un proceso  
 económico y seguro.

35 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, indicar un interconector y un procedimiento para la fabricación  
 de un interconector que presente un coeficiente de dilatación térmica adaptado al componente cerámico, una gran estabilidad  
 de forma, una gran resistencia a la corrosión tanto en el medio reductor como en el medio oxidante, y una gran conductividad  
 eléctrica en la zona de las superficies de contacto al ánodo y al cátodo, así como una gran estanqueidad a los gases pudiendo  
 fabricarse, además, con costes reducidos. Además, la invención tiene el objetivo de indicar una pila de combustible de alta  
 temperatura y de electrolito sólido que comprenda un electrolito sólido cerámico formado por óxido de circonio estabilizado y  
 un interconector con el perfil de propiedades anteriormente indicado.

40 El objetivo de la invención se consigue mediante un interconector según la reivindicación 1, una pila de combustible  
 de alta temperatura y de electrolito sólido según la reivindicación 11 y un procedimiento para la fabricación de un interconector  
 según la reivindicación 12.

45 El interconector está formado aquí por una aleación de cromo sinterizada con un contenido de cromo > 90 % en  
 peso, entre el 3 y el 8 % en peso de Fe y opcionalmente entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo  
 de los metales de tierras raras. La aleación de cromo contiene entre el 0,1 y el 2 % en peso de Al, presentándose  
 preferiblemente más del 80 %, de forma más preferible más del 90 % y con especial preferencia más del 99 % del Al en forma  
 de un compuesto oxidico que contiene también Cr. El resto del Al, si existe, se presenta de forma disuelta, en forma de un  
 compuesto no oxidico o en forma de una fase intermetálica. El contenido de Al disuelto es preferiblemente inferior a 200  $\mu g/g$ ,  
 de forma más preferible inferior a 100  $\mu g/g$  y con especial preferencia inferior a 50  $\mu g/g$ .

50 Al determinar el contenido de Al se tiene en cuenta el contenido total de Al en el interconector, independientemente  
 de la forma en la que está ligado. Cuando el contenido de Al en la aleación de cromo es inferior al 0,1 % en peso no se  
 incorpora suficiente Al en el compuesto oxidico que contiene Al y Cr. Cuando el contenido de Al es superior al 2 % en peso, se  
 forman más precipitaciones oxidicas que contienen Al, también en los límites de los granos y en el interior de los granos. El  
 contenido preferible de Al en la aleación de cromo está situado entre el 0,15 y el 0,5 % en peso.

55 La aleación de cromo sinterizada contiene, además, poros debidos a la sinterización, preferiblemente entre el 2 y el  
 20 % en volumen, preferiblemente entre el 4 y el 15 % en volumen, estando llenados estos poros debidos a la sinterización al  
 menos en parte con el compuesto oxidico que contiene Al y Cr. Una menor porosidad sólo puede conseguirse mediante una  
 gran contracción por sinterización. Una gran contracción por sinterización dificulta el ajuste de unas tolerancias de medida

estrechas. Cuando no pueden alcanzarse tolerancias de medida estrechas es necesario un mecanizado posterior costoso. En el caso de un interconector con una porosidad residual superior al 20 % en volumen no queda garantizada una resistencia y estabilidad suficiente del componente. Además, tampoco mediante un llenado de los poros debidos a la sinterización con el compuesto oxidico que contiene Al y Cr puede conseguirse una estanqueidad a los gases suficientemente elevada. El llenado de los poros debidos a la sinterización con el compuesto oxidico que contiene Al y Cr se realiza mediante un tratamiento de oxidación del componente sinterizado. El tratamiento de oxidación puede realizarse aquí como etapa separada del proceso o puede estar integrado en el proceso de sinterización. El llenado de los poros debidos a la sinterización se realiza de una forma homogénea y, por lo tanto, sencilla y fiable para el proceso. Los óxidos que contienen aluminio y cromo se forman sobre todo en la zona de los poros debidos a la sinterización y sólo una pequeña parte se forma en los límites de los granos o en el interior de los granos. La capa de óxido que se forma en la superficie exterior del interconector contiene preferiblemente al menos un 90 % en peso de óxido de cromo. Con especial preferencia, la capa exterior de óxido contiene al menos un 95 % en peso de óxido de cromo. El contenido de Al en la capa exterior de óxido está situado preferiblemente debajo del límite de determinación de los procedimientos habituales de análisis (entre el 0,1 y el 1 % en peso). El óxido de cromo se presenta preferiblemente como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, en la superficie se forma una capa de óxido de muy buena conductividad. Esto es válido tanto para una capa de óxido que se forma por el tratamiento de oxidación durante el proceso de fabricación como la que se forma durante el uso de larga duración. Por lo tanto, en principio no es necesario eliminar la capa de óxido formada por el tratamiento de oxidación durante el proceso de fabricación. Si se pretende obtener una superficie metálica brillante, la capa de óxido puede eliminarse, por ejemplo, en un proceso con chorro de granalla.

Preferiblemente, la parte del compuesto oxidico que contiene Al y Cr (respecto al contenido total del compuesto oxidico que contiene Al y Cr) en los poros debidos a la sinterización es superior al 65 % en volumen, en los límites de granos inferior al 20 % en volumen y en el interior de los granos inferior al 15 % en volumen. Con especial preferencia, la parte del compuesto oxidico que contiene Al y Cr (respecto al contenido total del compuesto oxidico que contiene Al y Cr) en los poros debidos a la sinterización es superior al 85 % en volumen, en los límites de granos inferior al 10 % en volumen y en el interior de los granos inferior al 5 % en volumen. Es ventajoso que el compuesto oxidico que contiene Al y Cr presente una relación media de Al / Cr (contenidos respectivamente en % atómico) superior a 1. Una relación media preferible de Al / Cr es superior a 2 y una relación de Al / Cr especialmente preferible es superior a 5. Como se ha descrito en el ejemplo de realización, pudo medirse una relación de Al / Cr de hasta 8,6.

El tratamiento de oxidación del componente se realiza de forma ventajosa a una temperatura T, con  $700^\circ\text{C} < T < 1.200^\circ\text{C}$ . Por debajo de  $700^\circ\text{C}$ , la velocidad de reacción es baja. Por encima de  $1.200^\circ\text{C}$  ya se forma una cantidad considerable de óxido de cromo hexavalente.

Gracias a la formación del compuesto oxidico que contiene Al y Cr queda garantizado un llenado homogéneo de los poros a lo largo de la sección transversal del interconector. Por lo tanto, se evita que siga la oxidación interior y que se dilate el interconector durante el servicio de la pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido. Por lo tanto, queda garantizado que durante el servicio de la pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido no se produzca ningún deterioro, como por ejemplo rotura, de los componentes cerámicos de las células en el stack interconectado.

El compuesto oxidico que contiene Al y Cr está formado preferiblemente por Al, Cr y O y el resto son impurezas típicas. Aquí es ventajoso que el compuesto oxidico que contiene Al y Cr se presente como óxido mixto. En este contexto, por óxido mixto no sólo se entiende un óxido en el que los distintos componentes se presentan de forma completamente disuelta uno en otro sino también aquellos óxidos en los que los distintos componentes ya no pueden disociarse por separado en procedimientos de análisis altamente disociativos, como por ejemplo TEM analítico. Como compuesto oxidico preferible puede indicarse aquí  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los factores de estequiometría x y y preferibles resultan aquí de las relaciones de Al / Cr anteriormente indicadas. Para garantizar una estanqueidad a los gases y una estabilidad de forma suficientes del interconector durante todo el tiempo de servicio de la pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido, es ventajoso que al menos un 50 % del volumen total de los poros debidos a la sinterización de la aleación de cromo esté llenado con el compuesto oxidico que contiene Al y Cr. El 50 % en volumen representa aquí un valor medio. Algunos poros individuales pueden estar llenados con un contenido de volumen menor de compuesto oxidico, sin que por ello quede perjudicada la capacidad de funcionamiento del componente. Los poros con un grado de llenado menor son aquellos que no tienen una unión abierta a la superficie. No obstante, estos poros permanecen estables también en el uso de larga duración, por lo que no son críticos ni para la estanqueidad a los gases ni para la estabilidad de forma. El volumen total de poros debidos a la sinterización llenado con el compuesto oxidico que contiene Al y Cr es preferiblemente superior al 75 %, con especial preferencia superior al 90 %.

Gracias al tratamiento de oxidación se forma preferiblemente más del 80 %, de forma más preferible más del 90 % y con especial preferencia más del 99 % del aluminio contenido en la aleación de cromo en forma del compuesto oxidico. A este respecto no tiene importancia en qué forma se presente el Al en la preparación de polvo. Por ejemplo, pueden procesarse polvos de cromo en los que el Al se presenta como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como Al metálico o como Al metálico y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para el comportamiento anticorrosivo de la aleación de cromo es además ventajoso que ésta contenga entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo de los metales de tierras raras. Los metales de tierras raras pueden presentarse de forma disuelta o ligada, preferiblemente de forma oxidica. Los mejores resultados pueden conseguirse

5 cuando la aleación contiene entre el 0,005 y el 0,5 % en peso de itrio. El itrio puede presentarse en forma metálica disuelta y/o en forma de óxido de itrio y/o en forma de óxido mixto de itrio. Como óxidos mixtos de itrio preferibles pueden indicarse los óxidos basados en Al-Y y/o Al-Cr-Y. Añadir itrio también es ventajoso para el cumplimiento de tolerancias de medida estrechas, puesto que el itrio reduce la sinterabilidad de la aleación de cromo. Esto es importante porque de este modo es posible sinterizar a alta temperaturas sin que se produzca una contracción por sinterización considerable. Si bien una contracción por sinterización elevada tendría un efecto favorable en la estanqueidad a los gases y la resistencia a la corrosión del interconector, tendría, no obstante, una influencia negativa en la posibilidad de fabricar componentes con una forma cercana al contorno final. Gracias a la alta temperatura de sinterización puede conseguirse una homogeneización excelente de la aleación de cromo. Hay que partir de que por las precipitaciones que contienen Y se reduce tanto la velocidad de difusión de los límites de los granos como la generación de lagunas por el deslizamiento transversal de dislocaciones.

1.0 Además, la aleación de cromo puede contener hasta un 3 % en peso de otros componentes no solubles en la aleación de cromo y hasta un 1 % en peso de otros componentes solubles en la aleación de cromo, sin que empeoren de una forma inadmisiblemente las propiedades de aplicación. El contenido de otros componentes no solubles es preferiblemente < 1 % en peso y el contenido de otros componentes solubles es < 0,1 % en peso. Como ejemplo de un componente no soluble puede indicarse Si.

1.5 Por lo tanto, la aleación de cromo presenta preferiblemente la siguiente composición:

- Cr > 90 % en peso;
- entre el 3 y el 8 % en peso de Fe;
- entre el 0,1 y el 2 % en peso de Al;
- 2.0 - opcionalmente, entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo de los metales de tierras raras;
- opcionalmente, hasta el 3 % en peso de al menos otro componente no soluble en la aleación de cromo
- opcionalmente, hasta el 1 % en peso de al menos otro componente soluble en la aleación de cromo
- resto, oxígeno e impurezas.

2.5 De forma más preferible, la aleación de cromo presenta la siguiente composición:

- Cr > 90 % en peso;
- entre el 3 y el 8 % en peso de Fe;
- entre el 0,1 y el 2 % en peso de Al;
- 3.0 - opcionalmente, entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo de los metales de tierras raras;
- opcionalmente, hasta el 1 % en peso de al menos otro componente no soluble en la aleación de cromo
- opcionalmente, hasta el 0,1 % en peso de al menos otro componente soluble en la aleación de cromo
- resto, oxígeno e impurezas.

Con especial preferencia, la aleación de cromo presenta la siguiente composición:

- 3.5 - Cr > 90 % en peso;
- entre el 3 y el 8 % en peso de Fe;
- entre el 0,1 y el 2 % en peso de Al;
- entre el 0,005 y el 0,5 % en peso de Y;
- resto, oxígeno e impurezas.

4.0 El interconector según la invención puede usarse de forma ventajosa en una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido que presenta un electrolito sólido de óxido de circonio estabilizado. El óxido de circonio puede estar estabilizado según el estado de la técnica con itrio, calcio o escandio. Como cátodo pueden usarse los materiales cerámicos habituales para cátodos, como por ejemplo manganato de lantano dotado de estroncio. También para el ánodo puede recurrirse a materiales comprobados, como por ejemplo materiales cermet formados por níquel y óxido de circonio estabilizado.

4.5

En la fabricación de interconectores puede recurrirse, entre otros, a los procedimientos de la metalurgia de los polvos o a distintas etapas de procedimientos, como están descritos en los documentos WO 02/055747 A1 y/o WO 2004/012885 A2. Como polvo de Cr es especialmente adecuado un polvo con un tamaño de grano medido mediante óptica de láser de  $< 200 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $< 160 \mu\text{m}$ . El polvo de Cr contiene preferiblemente Al en forma metálica y ligado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El contenido de Al (suma de Al metálico y ligado) está situado preferiblemente entre 2.000 y 10.000  $\mu\text{g/g}$ , el contenido de Si es  $< 700 \mu\text{g/g}$ . Preferiblemente se utiliza además un polvo de Fe elemental o un polvo de aleación madre de Fe-Y. El polvo de aleación madre de Fe-Y se prepara preferiblemente mediante un proceso de pulverización a chorro. No obstante, también pueden usarse polvos de aleación madre de Cr-Fe o de Cr-Fe-Y. Los distintos componentes de los polvos se mezclan en mezcladores de circulación forzada o por difusión introduciéndose un coadyuvante de prensado habitual. La preparación del polvo mezclada se introduce en una matriz de compresión y se comprime para conformar a una presión  $p$ , con  $500 < p < 1000 \text{ MPa}$ . Después del proceso de compresión se procede a una etapa de sinterización en atmósfera reductora a una temperatura  $T$ , con  $1200^\circ\text{C} < T < \text{temperatura de solidus}$ . El desmembramiento de la pieza en verde tiene lugar como parte integrante de la etapa de sinterización o como etapa separada del proceso.

Como alternativa, después de la compresión, la pieza en verde puede someterse en una atmósfera reductora a una sinterización previa, preferiblemente a una temperatura  $T$ , con  $700^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ . Aquí, el desmembramiento de la pieza en verde tiene lugar como parte integrante de la etapa de sinterización previa o como etapa separada del proceso. La pieza sometida a la sinterización previa se somete a una compresión posterior a una presión  $p$ , con  $500 < p < 1000 \text{ MPa}$ . La compresión posterior está realizada como compresión para calibrar y genera el contorno final del interconector. Puesto que debido al proceso de sinterización previa se reduce la resistencia de la aleación de cromo, mediante el proceso de compresión posterior puede conseguirse una mayor compactación. Después del proceso de compresión posterior se procede a una etapa de sinterización en una atmósfera reductora a una temperatura  $T$ , con  $1200^\circ\text{C} < T < \text{temperatura de solidus}$ . Este proceso de compresión en dos etapas puede realizarse según el procedimiento dado a conocer en el documento WO 2004/012885.

En una etapa siguiente, el componente se somete a un tratamiento oxidante, preferiblemente a una temperatura  $T$ , con  $700^\circ\text{C} < T < 1.200^\circ\text{C}$ . El tratamiento oxidante puede realizarse, por ejemplo, bajo aire u oxígeno. El tiempo de tratamiento se elige preferiblemente de tal modo que en caso de un análisis gravimétrico se consigue  $> 85 \%$  del aumento de peso que se ajusta a la temperatura correspondiente en un tiempo de oxidación de 24 h. En otra etapa del proceso, el componente oxidado puede someterse a un proceso con chorro de arena, por lo que se eliminan los óxidos existentes en la superficie.

Por lo tanto, el método de fabricación preferible puede resumirse de la siguiente manera:

- Realización de una preparación de polvo usándose polvo mezclado, parcialmente prealeado y/o completamente prealeado;
- compresión con matriz para conformar con una presión  $p$ , con  $500 < p < 1000 \text{ MPa}$ ;
- opcionalmente, sinterización previa a una temperatura  $T$ , con  $700^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$  en una atmósfera reductora y opcionalmente compresión para calibrar con una presión  $p$ , con  $500 < p < 1000 \text{ MPa}$ ;
- sinterización a una temperatura  $T$ , con  $1200^\circ\text{C} < T < \text{temperatura de solidus}$  en una atmósfera reductora;
- tratamiento oxidante, preferiblemente a una temperatura  $T$ , con  $700^\circ\text{C} < T < 1.200^\circ\text{C}$ ;
- opcionalmente, tratamiento con chorro de arena.

La conformación del interconector también puede realizarse mediante otros procedimientos adecuados, como por ejemplo moldeo por inyección de polvos metálicos. También la colada de polvos y la extrusión de polvos con una etapa posterior de estampado son procedimientos de fabricación adecuados.

A continuación, la invención se explicará más detalladamente con ayuda de un ejemplo de fabricación.

Ejemplo:

- La figura 1: interconector sinterizado, oxidado según el ejemplo de fabricación, muestra del centro, TEM imagen de campo claro, poro debido a la sinterización llenado con óxido que contiene Al y Cr, puntos de análisis EDX marcados.
- La figura 2: interconector sinterizado, oxidado según el ejemplo de fabricación, muestra del borde, TEM imagen de campo claro, capa exterior de óxido, puntos de análisis EDX marcados.
- La figura 3: Espectro EDX para punto de análisis "Base (1)" según la figura 1 (óxido que contiene Al y Cr en el poro debido a la sinterización).
- La figura 4: Espectro EDX para material matriz, muestra del centro.
- La figura 5: Espectro EDX para punto de análisis "Base (8)" según la figura 2 (capa exterior de óxido).

5 Se fabricó con su contorno final un interconector en forma de disco con un diámetro de 120 mm, un espesor total de 2,5 mm y un diámetro del taladro central de 8,8 mm con elevaciones en forma de almas con una altura de aproximadamente 0,5 mm y una anchura de 5 mm en un lado del cuerpo base, así como con elevaciones en forma de almas con una altura de aproximadamente 0,7 mm y una anchura de 5 mm dispuestas en el lado opuesto, y entre ellas unas elevaciones en forma de botones dispuestas a distancias regulares y en filas. Para ello, se hizo en primer lugar una preparación de polvo formada por un 95 % en peso de polvo de cromo con un contenido de Al de un 0,181 % en peso, así como un 5 % en peso de un polvo de aleación madre de hierro con un 0,05 % en peso de itrio añadiéndose un 1 % en peso de cera microcristalina como coadyuvante de prensado. Los polvos usados presentaron tamaños de granos en el intervalo de 36 a 160  $\mu\text{m}$ . La preparación de polvo fue compactada para conformar mediante compresión con matriz con 800 MPa. A continuación, la pieza en verde fue sometida a una sinterización previa a 1.000°C durante 3 horas en hidrógeno. La compresión para calibrar del componente sometido a sinterización previa se realizó en una segunda herramienta de compresión. Para ello, las medidas de la matriz fueron adaptadas de tal modo que tras la segunda etapa de compresión el interconector presentó la forma final. La configuración de las herramientas de compresión se realizó según el documento WO 2004/012885 A2. A continuación, el componente fue sinterizado a 1.450°C durante 2 horas en hidrógeno.

1.0  
1.5 Acto seguido, el componente fue sometido a una oxidación previa, realizándose la misma a una temperatura de 950°C durante 18 horas al aire.

2.0 El interconector así fabricado presentó una densidad media de 6,61  $\text{g/cm}^3$  (valor medio de 15 muestras). Se prepararon muestras del centro (respecto a la sección transversal del interconector), muestras cercanas al borde y muestras del borde mediante haz de iones enfocado (FIB – Focused Ion Beam) para el examen en un TEM analítico (Philips CM-20). El análisis se realizó mediante un análisis con rayos X por energía dispersiva (EDX). El análisis morfológico se realizó en un microscopio electrónico de barrido con el resultado de que los poros estaban llenados de forma homogénea con óxido.

2.5 A continuación, se resumirán los resultados del análisis con microscopio electrónico de barrido y los análisis EDX. La figura 1 muestra un poro debido a la sinterización llenado con óxido. Se presentan distintas partículas de óxido que están unidas entre sí. En la figura 2 está representada la capa de óxido en la zona del borde. El espesor de la capa de óxido es de aprox. 6  $\mu\text{m}$ . La figura 3 muestra el espectro EDX de una partícula de óxido que se ha formado en el poro debido a la sinterización. El óxido está formado por Al, Cr y O. El pico de C es un artefacto de medición. El mapeo de elementos no disocia Al y Cr por separado. Según la definición indicada en la descripción, se trata, por lo tanto, de un óxido mixto de Al-Cr. La relación calculada de Al / Cr (% atómico / % atómico) es de 6,9. En un análisis posterior de las partículas de óxido en los poros debidos a la sinterización se encontró en cualquier caso un óxido mixto de Al-Cr rico en Al, siendo la relación de Al / Cr (% atómico / % atómico) más baja de 4,7 y la relación de Al / Cr (% atómico / % atómico) más elevada de 8,6. En algunos casos también pudieron detectarse óxidos en los límites de los granos y en el interior de los granos, presentando éstos también Al y Cr en una relación elevada de Al / Cr. La figura 4 representa el espectro EDX para un punto de medición en la zona del material matriz. Debido al tratamiento de oxidación, el contenido de Al del material matriz está por debajo del límite de determinación. El material matriz contiene sólo Cr y Fe según la composición de la aleación. El pico de C vuelve a ser un artefacto de medición.

3.0  
3.5 La figura 5 muestra el espectro EDX de la capa exterior de óxido. La capa de óxido no contiene ningún Al. Además de Cr y O ya sólo puede detectarse Si. El polvo de Cr usado presentó un contenido de Si de un 0,052 % en peso. El contenido de Si no tiene aquí un efecto negativo en el comportamiento a largo plazo. Los picos de Cu y C con artefactos de medición.

4.0 Los interconectores según la invención presentan una estabilidad de forma excelente y una permeabilidad al aire de  $< 3 \times 10^{-4}$  Pa.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Interconector para una pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido de una aleación de cromo sinterizada, que presenta poros debidos a la sinterización, con Cr > 90 % en peso, entre el 3 y el 8 % en peso de Fe y, opcionalmente, entre el 0,001 y el 2 % en peso de al menos un elemento del grupo de los metales de tierras raras, caracterizado porque la aleación de cromo contiene entre el 0,1 y el 2 % en peso de Al, estando llenados los poros debidos a la sinterización al menos en parte con un compuesto oxídico que contiene Al y Cr.
2. Interconector según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de Al / Cr (% atómico / % atómico) del compuesto oxídico que contiene Al y Cr es superior a 1.
- 1 0 3. Interconector según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación de Al / Cr (% atómico / % atómico) del compuesto oxídico que contiene Al y Cr es superior a 2.
4. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto oxídico que contiene Al y Cr es un óxido mixto de Al-Cr.
5. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto oxídico que contiene Al y Cr es un  $xAl_2O_3 \cdot yCr_2O_3$ .
- 1 5 6. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la aleación de cromo contiene entre el 2 y el 20 % en volumen de poros debidos a la sinterización.
7. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al menos un 50 % en volumen del volumen total de los poros debidos a la sinterización de la aleación de cromo está llenado con el compuesto oxídico que contiene Al y Cr.
- 2 0 8. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque < 0,05 % en peso de Al está disuelto en la matriz de la aleación de cromo y/o se presenta en forma de una fase intermetálica.
9. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la aleación de cromo contiene entre el 0,005 y el 0,5 % en peso de Y.
- 2 5 10. Interconector según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la superficie exterior está libre de óxidos o presenta una capa de óxido que contiene al menos un 90 % en peso de óxido de cromo.
11. Pila de combustible de alta temperatura y de electrolito sólido, que comprende un electrolito sólido cerámico formado por óxido de circonio estabilizado y un interconector según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 3 0 12. Procedimiento para la fabricación de un interconector según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque presenta las siguientes etapas de procedimiento:
- Realización de una preparación de polvo usándose polvo mezclado, parcialmente prealeado y/o completamente prealeado;
  - compresión con matriz para conformar con una presión p, con  $500 < p < 1000$  MPa;
  - opcionalmente, sinterización previa a una temperatura T, con  $700^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$  en una atmósfera reductora y opcionalmente compresión para calibrar con una presión p, con  $500 < p < 1000$  MPa;
  - 3 5 - sinterización a una temperatura T, con  $1200^\circ\text{C} < T < \text{temperatura de solidus}$  en una atmósfera reductora;
  - tratamiento oxidante, preferiblemente a una temperatura T, con  $700^\circ\text{C} < T < 1.200^\circ\text{C}$ ;
  - opcionalmente, tratamiento con chorro de arena.



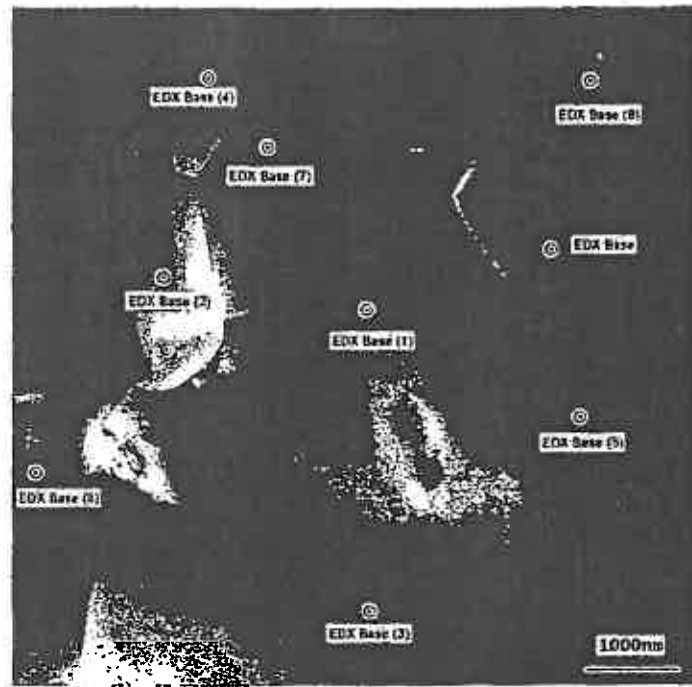


Figura 1

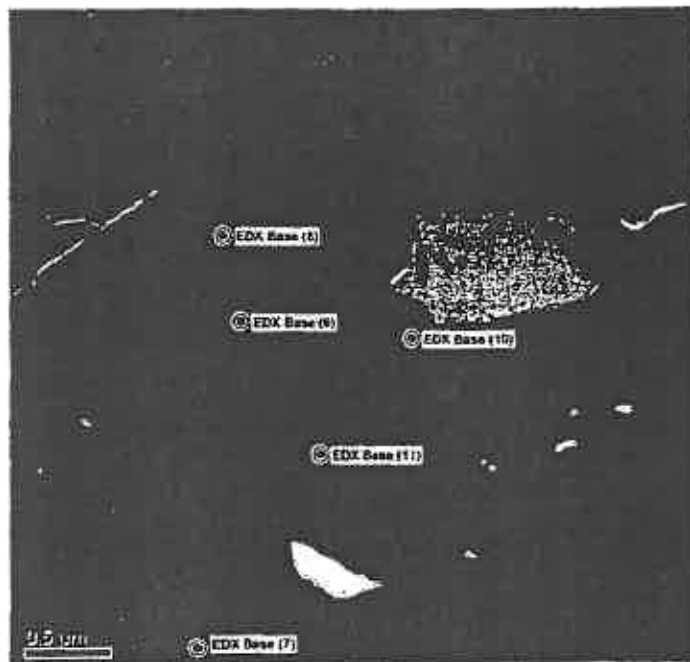


Figura 2

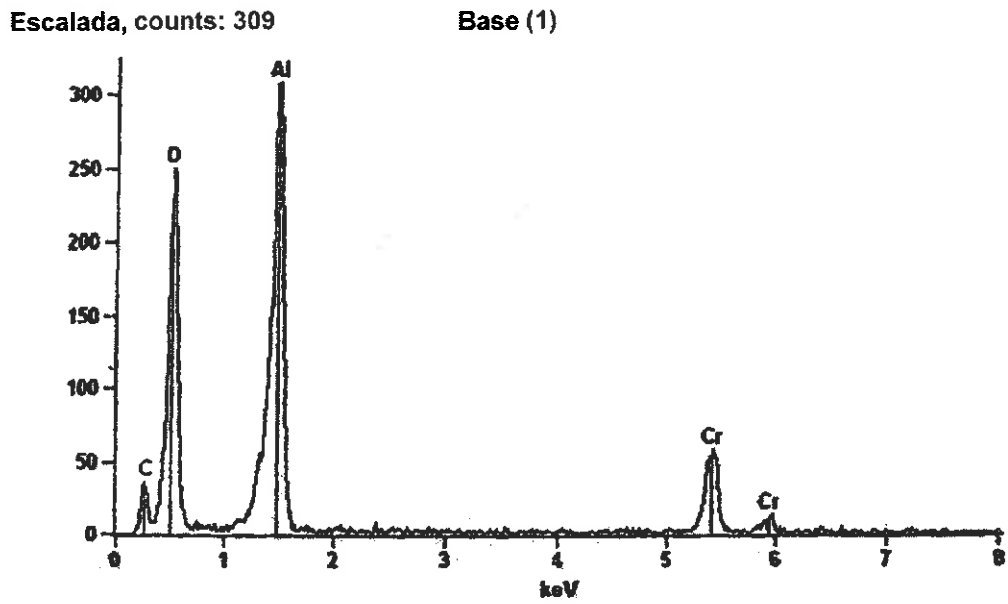


Figura 3

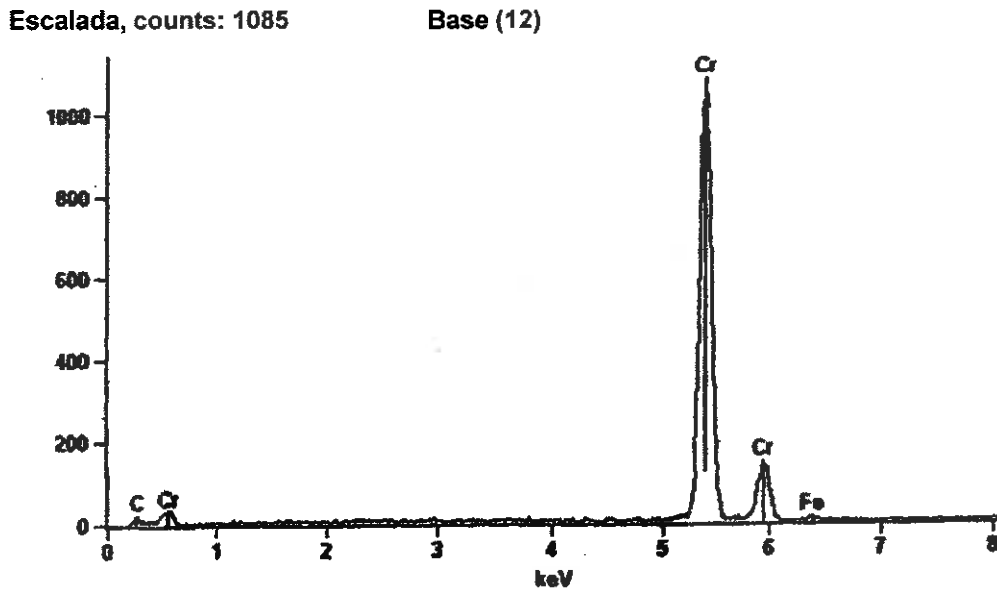


Figura 4

Escalada, counts: 269

Base (8)

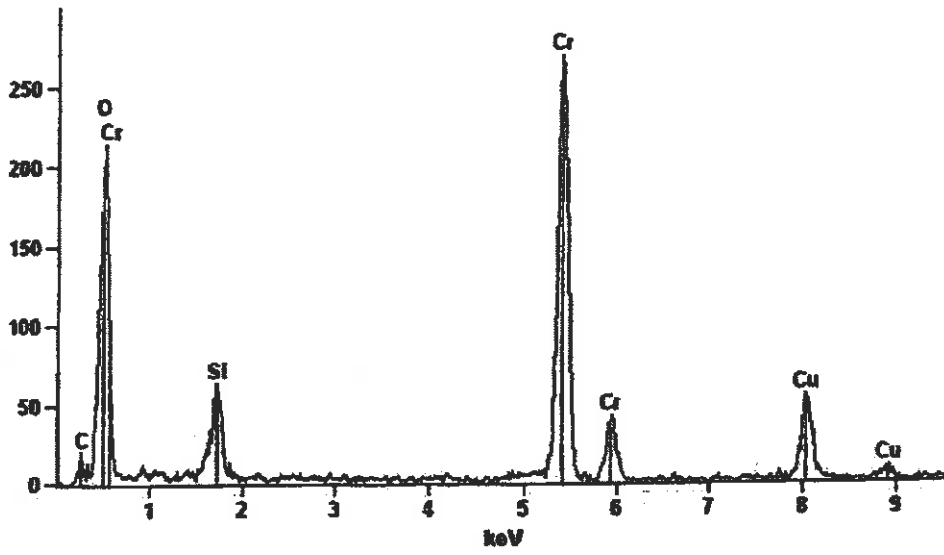


Figura 5