



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 565**

51 Int. Cl.:
H01M 8/02 (2006.01)
C04B 30/00 (2006.01)
C03C 8/00 (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06807099 .4**
96 Fecha de presentación : **09.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1938408**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Junta sólida obtenida mediante proyección térmica.**

30 Prioridad: **11.10.2005 FR 05 53094**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Bianchi, Luc;
Toulc'Hoat, Joël y
Bories, Charles**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 361 565 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

Junta sólida obtenida mediante proyección térmica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al campo de las juntas y sellados que funcionan a alta temperatura con una aplicación particular, pero no exclusiva, al caso de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC para "Solid Oxide Fuel Cells") para las que la temperatura de funcionamiento está normalmente comprendida entre 600 y 1000 °C.

10

Estado de la técnica anterior

Una pila de combustible es un dispositivo en el que un primer reactivo, un combustible tal como el hidrógeno, reacciona electroquímicamente con un segundo reactivo, un oxidante tal como el oxígeno, para producir una corriente eléctrica continua y calor. Una celda de pila de combustible está constituida por dos electrodos porosos y conductores electrónicos: un ánodo y un cátodo separados por un electrolito aislante electrónico pero conductor iónico (sólido en el caso de las SOFC). El ánodo está generalmente constituido por un cermet (asociación de una cerámica y de un metal) níquel - circonita, el cátodo de manganeso de lantano dopado. El material de electrolito usado más habitualmente es la circonita dopada y la itria.

15

20

En una SOFC, el oxígeno reacciona en el cátodo con electrones para dar iones óxidos que migran a través del electrolito hasta el ánodo. El combustible inyectado en el ánodo reacciona con los iones óxidos para formar agua y electrones. Los electrones circulan del ánodo al cátodo atravesando un circuito eléctrico externo.

25

Cada celda elemental compuesta por un ánodo, por un electrolito y por un cátodo produce poco más que un voltio. Para alcanzar tensiones más elevadas que facilitan la conversión de potencia aguas abajo de la pila de combustible, se conectan varias celdas eléctricamente en serie y se reagrupan en baterías ("stacks" en inglés). Una batería de celdas está constituida por varias celdas separadas por placas denominadas "bipolares" o "interconectores". El interconector es conductor electrónico y está dispuesto entre el ánodo y el cátodo de dos celdas adyacentes. Este interconector permite recoger la corriente y en determinados casos distribuir los gases a los electrodos.

30

Una de las principales dificultades relativas al aprovechamiento de generadores de corriente de tipo pila de combustible sólida (SOFC) es la gestión de la estanqueidad entre las dos redes de gas, combustible (hidrógeno) y oxidante (aire) que, si no se garantiza correctamente, puede conducir a reacciones de combustión interna en la pila, inaceptables para un funcionamiento óptimo.

35

Las juntas habitualmente usadas para los montajes estancos en los apilamientos SOFC son algunas veces sólidas, en particular, con el uso de hojas de mica, pero lo más frecuentemente están en forma de composiciones vítreas o de mezclas de vidrio - cerámicas pastosas (debido a su dispersión en un disolvente y/o aglutinante orgánico) para la aplicación en las partes que van a ensamblarse y que se consolidan mediante cristalización o sinterización a la temperatura de funcionamiento de las SOFC.

40

Este último tipo de junta es generalmente frágil y poco apropiada para adaptarse a las diferencias de coeficientes de dilatación de los diferentes constituyentes de los apilamientos SOFC, teniendo como consecuencia problemas de fisuración en servicio y de mala resistencia a los ciclos térmicos.

45

Se han propuesto algunas alternativas para superar estas dificultades. Convergen en su mayor parte hacia juntas a base de fibras cerámicas impregnadas con partículas de cerámica y/o de vidrio que conservan así una cierta elasticidad a la temperatura de funcionamiento y son más compatibles con los ciclos térmicos impuestos a las celdas SOFC. Puede hacerse referencia, en este sentido, a los documentos WO-A-02/17416, US-A-6 271 158 y US-A-6 541 146.

50

Debido a la naturaleza pastosa de las juntas, los procedimientos de conformación de las juntas en las piezas que van a ensamblarse, que permiten un control bastante bueno del espesor, son generalmente serigrafía o pulverización neumática tal como se describe en el documento WO-A-99/54131. En el caso de las juntas fibrosas, una precompactación mecánica permite en determinados casos fabricar juntas autoestructurantes.

55

Los depósitos cerámicos aplicados mediante proyección por plasma, por motivos intrínsecos al procedimiento, presentan una microestructura laminar ampliamente microfisurada, inducida por el apilamiento de partículas elementales que impactan contra la pieza que va a revestirse. Puede hacerse referencia, en este sentido, al artículo "La projection plasma: une revue" de P. FAUCHAIS *et al.*, Ann. Phys. Fr., 14 (1989), páginas 261 a 310. Los revestimientos así obtenidos presentan de manera clásica una porosidad total del orden del 10%, principalmente abierta debido a la interconexión tridimensional de una red de fisuras. Esta red es, en este caso, la consecuencia directa de la relajación de tensiones producidas durante el enfriamiento brusco de las partículas al contacto con el sustrato y adicionalmente mediante defectos de apilamiento. Se obtiene como resultado un defecto de estanqueidad de los depósitos aplicados mediante proyección por plasma.

60

65

No obstante, pueden realizarse depósitos estancos a los gases mediante proyección por plasma en el contexto particular de las aplicaciones de SSCC (para “Self Sealing Ceramic Coatings” – “recubrimientos cerámicos autosellantes”) destinados a la protección anticorrosión de piezas metálicas. El principio es, en este caso, formar en el depósito porosidad cerrada activando reacciones de oxidación de los materiales constitutivos del revestimiento para formar óxidos estables con aumento de volumen que tiene el efecto de taponar la red de fisuras que interconecta los poros. Puede hacerse referencia, en este sentido, a los documentos DE-A-36 31 536 y GB-A-2 217 349.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención consiste en un elemento de material compuesto que presenta una superficie dotada de una barrera estanca a los gases.

Otro objeto de la presente invención consiste en una junta sólida que proporciona una estanqueidad eficaz.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar una junta sólida estanca, diferente de las de la técnica conocida.

Se propone aquí una junta sólida de matriz cerámica, cargada con partículas de vidrio o de fundente cerámico, aplicada mediante proyección térmica. De este modo puede realizarse una estanqueidad eficaz entre dos capas que componen una pila de combustible sólida de tipo SOFC. La junta sólida puede aplicarse, por ejemplo, mediante proyección por plasma en una o dos caras de las capas que van a ensamblarse. La junta es sólida, no deformable y adherente a un soporte a temperatura ambiente. Se forma y adquiere sus propiedades durante la puesta en servicio a temperatura de la SOFC gracias a un mecanismo de migración de la fase vítrea por capilaridad en el volumen de la matriz cerámica, preferiblemente hacia la superficie de contacto que va a ensamblarse.

Los mecanismos aplicados en la junta estanca, según la presente invención, se diferencian fundamentalmente de los aplicados en los documentos DEA- 36 31 536 y GB-A-2 217 349 mencionados a continuación en la medida en que, para la presente invención, no son reacciones químicas en el volumen del depósito lo que se busca y se produce, sino una migración de la segunda fase vítrea por capilaridad en el interior de la red de microfisuras con el efecto doble de, por un lado, detener el depósito en su volumen y, por otro lado, revestir la superficie de la matriz cerámica para garantizar la función de unión con la superficie enfrentada.

Por tanto, la invención tiene por objeto un elemento de material compuesto, comprendiendo el material compuesto una matriz microfisurada en forma de una red interconectada tridimensional de microfisuras abierta en la superficie de la matriz, dispersándose en la matriz un material de adición constituido por al menos un material elegido de un fundente cerámico, un vidrio, un metal y una aleación metálica, siendo el material de adición un material que, cuando se lleva el material compuesto a una temperatura determinada, se ablanda y migra por capilaridad en la red de microfisuras hacia dicha superficie del elemento, estando la cantidad de material de adición dispersado inicialmente en la matriz en proporción suficiente con respecto a la matriz para revestir una superficie que se deja abierta del elemento de material compuesto y crear en el mismo una barrera estanca a los gases.

La matriz está constituida por al menos un material elegido de los óxidos metálicos, los carburos, los nitruros, los siliciuros, los boruros, los metales y las aleaciones metálicas.

El elemento de material compuesto puede comprender entre el 5% y el 85% en peso de material de adición.

Dicha temperatura determinada puede ser una temperatura comprendida en el intervalo que va de 100 °C a 1500 °C.

La invención también tiene por objeto una junta sólida constituida a partir de un elemento de material compuesto tal como se definió anteriormente, habiéndose llevado este elemento de material compuesto a dicha temperatura determinada para que una lámina de material de adición recubra dicha superficie que se deja abierta.

En esta junta sólida, el elemento de material compuesto puede ser un elemento inicialmente depositado de manera adherente mediante proyección térmica sobre una primera pieza, recubriendo la lámina de material de adición dicha superficie que se deja abierta para garantizar dicha barrera estanca a los gases con una segunda pieza enfrente de esta superficie que se deja abierta. El elemento de material compuesto también puede ser un elemento autoestructurante, es decir un elemento que presenta inicialmente una superficie que se deja abierta para una primera pieza que va a unirse y una superficie que se deja abierta para una segunda pieza que va a unirse, recubriendo una lámina de material de adición las superficies que se dejan abiertas para garantizar una barrera estanca a los gases con cada una de las dos piezas.

La invención tiene además por objeto un procedimiento de fabricación de una junta sólida estanca entre una primera pieza y una segunda pieza, que comprende:

- una etapa de fabricación de un elemento de material compuesto tal como se definió anteriormente,

mediante proyección térmica de un material destinado a formar la matriz cerámica y de un material destinado a formar el material de adición, sobre al menos una superficie de recepción de la primera pieza,

- 5
- una etapa de colocación de una superficie de dicha segunda pieza enfrente de dicha superficie que se deja abierta del elemento de material compuesto,
 - una etapa de puesta del elemento de material compuesto a dicha temperatura determinada para obtener el revestimiento de dicha superficie que se deja abierta, adhiriéndose dicho revestimiento a la superficie de dicha segunda pieza colocada enfrente.

10 La invención tiene además por objeto un procedimiento de fabricación de una junta sólida estanca entre una primera pieza y una segunda pieza, que comprende:

- 15
- una etapa de fabricación de un elemento de material compuesto tal como se definió anteriormente, mediante proyección térmica de un material destinado a formar la matriz cerámica y de un material destinado a formar el material de adición, sobre al menos una superficie de recepción, siendo la superficie de recepción una superficie de contacto de desmoldeo que permite la recuperación del elemento de material compuesto,
 - una etapa de recuperación del elemento de material compuesto,
 - una etapa de interposición del elemento de material compuesto, recuperado en la etapa de recuperación, entre una primera superficie de la primera pieza y una segunda superficie de la segunda pieza, estando la primera superficie y la segunda superficie enfrentadas,
 - la puesta del elemento de material compuesto a dicha temperatura determinada para obtener los revestimientos de las superficies del elemento de material compuesto que se dejan abiertas, adhiriéndose dichos revestimientos a la primera superficie de la primera pieza, por un lado, y a la segunda superficie de la segunda pieza, por otro lado.

30 matriz cerámica y de un material destinado a formar el material de adición, sobre al menos una superficie de recepción.

35 La proyección térmica puede elegirse de las técnicas de proyección por plasma, de proyección por llama oxiacetilénica, de proyección HVOF (del inglés "High Velocity Oxy Fuel" – "combustible de oxígeno a alta velocidad"), de proyección HVOF (del inglés "High Velocity Air Fuel" – "combustible de aire a alta velocidad"), de proyección por cañón de detonación, de proyección por arco con hilo y arco con polvo, de proyección por plasma de arco de corriente continua, de proyección por plasma inductivo, de proyección dinámica en frío (o "Cold Spray" en inglés) y una combinación de al menos dos de estas técnicas.

40 También puede proyectarse un material porógeno durante la etapa de proyección térmica.

45 Puede ejercerse una presión entre la primera y la segunda pieza, que tiende a aproximar la primera superficie de la primera pieza a la segunda superficie de la segunda pieza, durante la puesta a la temperatura determinada, con el fin de mejorar la adherencia del revestimiento o de los revestimientos.

Breve descripción de los dibujos

50 La invención se comprenderá mejor y aparecerán otras ventajas y particularidades tras la lectura de la siguiente descripción, facilitada a modo de ejemplo no limitativo, acompañada por los dibujos adjuntos en los que:

- la figura 1 es una vista en sección transversal de una junta de material compuesto según la presente invención, antes de la puesta a temperatura;
- la figura 2A representa la junta de la figura 1 tras la puesta a temperatura para un uso como junta estanca;
- la figura 2B representa la junta de la figura 1 tras una vuelta a la temperatura ambiente;
- la figura 3 es una vista en sección transversal de una junta estanca según la invención, depositada sobre un primer elemento y que garantiza una estanqueidad con un segundo elemento que va a ensamblarse;
- la figura 4 es una vista en sección transversal de una junta formada por plasma según la invención y que garantiza una estanqueidad para dos elementos que van a ensamblarse;
- la figura 5 es una vista en sección transversal de una parte de una pila de combustible de óxido sólida que comprende una junta estanca según la presente invención.

Exposición detallada de modos de realización particulares

5 La invención se refiere a una junta sólida que funciona a alta temperatura, aplicada mediante proyección por plasma y aplicable en particular, pero no de manera exclusiva, al caso del ensamblaje estanco de elementos de pilas de combustible de tipo SOFC. El intervalo de temperatura de funcionamiento en el caso de la aplicación SOFC es de 600 a 1000 °C incluyendo condiciones de ciclado térmico de la temperatura ambiente a la temperatura máxima de uso.

10 En la presente descripción, los términos “cerámica”, “vidrio” o “fundente” se usarán para materiales inorgánicos no metálicos y sólidos que presentan enlaces de tipo covalentes o iónicos. Esto incluye los óxidos metálicos y de manera genérica todos los materiales distintos de óxido de tipo carburo, nitruro, siliciuro, boruro y otros así como todas las mezclas o compuestos definidos obtenidos a partir de esos constituyentes. Un vidrio se diferenciará de una cerámica por su grado de cristalización.

15 Las expresiones “microfisura” y/o “red de microfisuras” aplicados a los casos de los depósitos por plasma de cerámicas se refieren a las fisuras que se desarrollan debido a la relajación de tensiones térmicas, esquemáticamente en un plano perpendicular a la dirección de crecimiento del depósito entre las partículas distribuidas (láminas) y paralelamente a la dirección de crecimiento del depósito en el interior de las láminas, para formar una red de porosidad abierta interconectada en el volumen del revestimiento. Las dimensiones características de esas fisuras observables en sección transversal en un revestimiento son del orden de 0,1 μm a 1 μm de ancho, pudiendo variar este intervalo en función de la naturaleza del material proyectado y de las condiciones de conformación. Los defectos de apilamiento de las partículas durante la construcción del depósito son, por su parte, responsables de la formación de “porosidades cerradas” de carácter circular y de tamaño generalmente superior al micrómetro o incluso a la decena de micrómetros. Esta terminología es comúnmente admitida por el experto en la técnica.

20 La expresión “formación por plasma” se refiere a una variante del procedimiento de depósito mediante proyección térmica por la cual, a través de una superficie de contacto de ayuda al desmoldeo, puede desprenderse el depósito realizado sobre su sustrato para dar lugar a una capa delgada autoestructurante, manipulable y mecanizable, que reproduce la geometría del sustrato sobre el que se ha conformado.

25 La junta inventada se caracteriza por un depósito por plasma de material compuesto, compuesto por una matriz cerámica en la que se encuentran dispersadas partículas de un fundente cerámico o vidrio que se denominará, en adelante, “material de adición”. El depósito o la junta sólida así obtenida presenta la microestructura característica descrita de manera esquemática en la figura 1.

30 La figura 1 muestra, en sección transversal, un elemento 1 de material compuesto depositado, mediante una técnica de depósito por plasma, sobre un sustrato 2 que puede ser metálico, semiconductor o cerámico. La superficie 3 del sustrato 2 sobre la que se deposita el material compuesto es una superficie rugosa que permite un buen enganche del material compuesto.

35 Tal como se observa de manera clásica para los depósitos por plasma de cerámicas, la matriz está en este caso ampliamente microfisurada. Es esta red 4 tridimensional de fisuras interconectadas y abierta en la superficie 5 del revestimiento la que se aprovecha para una migración por capilaridad del material de adición hacia la superficie del material para formar la junta. Esta migración se hace posible dado que la temperatura de uso de la junta permite un ablandamiento del material de adición que conduce a una viscosidad suficientemente baja y que no interviene ninguna reacción limitante entre el material de adición y la matriz. Son estos últimos criterios los que condicionan la elección del par material de matriz - material de adición.

40 La obtención de la red de microfisuras necesaria para la migración del material de adición, si no se obtiene directamente debido al procedimiento de aplicación, como durante la proyección por plasma de una cerámica, por ejemplo, podrá crearse “artificialmente” en particular mediante el uso de agentes porógenos acoplados a la proyección de la matriz.

45 La vista en sección de la figura 1 muestra material 6 de adición dispersado en la matriz 7 cerámica y también huecos 8 debidos a la porosidad cerrada natural del material depositado térmicamente.

50 La evolución microestructural observada en una muestra de junta tras su uso a 900 °C o más generalmente en el intervalo de temperatura compatible del par matriz - material de adición y que permite explicar los mecanismos de funcionamiento de la junta se presenta en las figuras 2A y 2B.

55 El hecho de llevar la junta a su temperatura de funcionamiento permite un ablandamiento suficiente del material de adición, mientras que la matriz cerámica no experimenta ninguna modificación, para que pueda migrar por capilaridad en la red de microfisuras hacia la superficie libre de la matriz que va a revestirse por el exceso de material de adición.

La figura 2A muestra que la superficie 5 libre del elemento 1 de material compuesto está recubierta de una capa de fundente 9. Quedan en el material compuesto porosidades 10 cerradas con o sin residuo de fundente, partículas 11 de fundente residuales y porosidades 8 cerradas naturales. La red 4 de microfisuras se rellena de fundente.

5 Tras el enfriamiento y debido al bajo contraste óptico del fundente y de la matriz cerámica, las microfisuras características de la matriz, y rellenas por el material de adición ya no son visibles y sólo permanece una porosidad
10 cerrada residual producida, o bien por la presencia inicial de porosidades cerradas debidas a defectos de apilamiento de partículas durante la construcción del revestimiento, o bien por la presencia de cavidades que contenían inicialmente las partículas del material de adición y que se han vaciado parcialmente, o incluso totalmente, debido a la migración del material de adición en las microfisuras hacia la superficie del depósito. Estas cavidades pueden así asimilarse a “depósitos de reserva” de material de adición. El relleno de las microfisuras mediante el material de adición durante la puesta en servicio a temperatura también presenta la ventaja de hacer que la matriz cerámica inicialmente microfisurada sea estanca a los gases. Esto es lo que muestra la figura 2B.

15 La figura 3 es una vista en sección transversal de una junta estanca según la invención, depositada sobre un primer elemento y que garantiza una estanqueidad con un segundo elemento que va a ensamblarse. Es la capa de material de adición que ha migrado a la superficie de la matriz cerámica la que se aprovecha para crear una barrera estanca a los gases cuando la junta se pone en contacto con una superficie que va a ensamblarse.

20 En el ejemplo de aplicación de la figura 3, la junta 20 se proyecta, por ejemplo, por plasma sobre la superficie 23 rugosa de uno de los dos elementos que van a ensamblarse, por ejemplo sobre el elemento 21. A continuación se pone el segundo elemento 22 en contacto directo con la superficie libre de la junta 20. Con el fin de garantizar un contacto íntimo entre esta segunda pieza y la junta, puede aplicarse una carga. Entonces se lleva el conjunto a la temperatura de funcionamiento de la junta produciendo así la migración por capilaridad del material de adición hacia
25 la superficie de la matriz cerámica. Mediante flujo viscoso del material de adición a la temperatura de funcionamiento, este último llenará así los intersticios debidos a los defectos de contacto entre la junta 20 y el segundo elemento 22 para formar una capa 24 de barrera estanca a los gases. Se reconocen en la junta 20 porosidades 25 cerradas con o sin residuo de fundente, partículas 26 de fundente residuales y porosidades 27 cerradas naturales.

30 El espesor de la capa de material de adición que forma esta barrera estanca estará directamente asociado al estado de superficie de la junta y del elemento enfrentado así como a la propia naturaleza y a la microestructura de superficie de los materiales en contacto. Este espesor puede ser del orden del micrómetro hasta varias decenas de micrómetros para estados de superficie de las piezas en contacto lisas o rugosas.

35 En el ejemplo anterior, la junta se deposita mediante proyección por plasma sobre una de las dos superficies planas que van a ensamblarse, poniéndose a continuación la otra superficie directamente en contacto con la junta. El carácter sólido y manipulable de la junta inducido por la matriz cerámica no limita su uso a este tipo de configuración. Así, la capacidad de obtener mediante formación por plasma una junta autoestructurante con espesores comprendidos típicamente en el intervalo de 50 μm a varios milímetros permite una inserción directa de la
40 junta entre las dos superficies que van a ensamblarse. En este caso, el material de adición, durante la puesta a temperatura de la junta, revestirá las dos superficies libres de la matriz para garantizar la estanqueidad tal como se esquematiza en la figura 4.

45 En la figura 4, la junta 30 formada por plasma conecta las superficies planas enfrente de los elementos 31 y 32 gracias a las capas 33 y 34 de barrera a los gases formadas a partir del fundente.

Las formas accesibles para la junta no se limitan por tanto a estructuras planas sino que pueden ampliarse a cualquier tipo de geometrías tridimensionales accesibles mediante proyección por plasma. Pueden citarse a modo
50 de ejemplos revestimientos sobre tubos, superficies cóncavas o convexas o bien una combinación de esas geometrías.

Debido a los mecanismos de migración de un material de adición viscoso a la temperatura de uso, la junta permite ensamblajes metal-metal, cerámica-cerámica y cerámica-metal, independientemente de su estado de superficie.

55 La junta podrá depositarse de manera indiferente sobre una de las dos superficies que van a ensamblarse, sobre las dos superficies o bien insertarse en forma autoestructurante entre las dos superficies.

Ahora se facilitará un ejemplo en el caso de la aplicación SOFC para la que se ha depositado una junta en forma de un anillo de 20 mm de diámetro interior y 30 mm de diámetro exterior para un espesor de 150 μm sobre un apilamiento plano de celdas para separar la red de hidrógeno de la red de aire según la configuración descrita en la
60 figura 5.

La figura 5 es una sección transversal de una parte de una pila de combustible. Sólo se ha representado la parte situada a la izquierda del eje de simetría. Muestra un difusor 41 de gas anódico poroso, un electrodo 42 cermet, un electrolito 43 cerámico denso, un cátodo 44 cerámico poroso y una placa 45 bipolar metálica. Una junta 46 estanca y

anular, centrada en el eje 40, está dispuesta entre las superficies del electrolito 43 y de la placa 45 bipolar. La junta 46 se conforma mediante proyección por plasma sobre la placa 45 bipolar metálica y se pone en contacto con el electrolito 43 de circonita itriada. Se aplica una carga de 200 g.cm^{-2} sobre este apilamiento y se fija la temperatura de funcionamiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

5 La matriz cerámica de la junta usada es de circonita itriada (8% molar) y el material de adición es un fundente cerámico de referencia C 105, disponible de la sociedad DMC² France S.A., e incorporada a razón del 20% en masa en la matriz.

10 En estas condiciones, los rendimientos obtenidos para un apilamiento de 5 celdas son idénticos a los obtenidos para monoceldas SOFC del mismo tipo sometidas a prueba en una configuración que no necesita separación de las dos redes de gas. Además, un análisis post-mortem de las celdas del apilamiento no revela ningún resto de combustión interna entre el aire y el hidrógeno que pueda atribuirse a un mal funcionamiento de la junta.

15 Mediciones realizadas en esta junta en condiciones experimentales idénticas a las del apilamiento, a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ usando nitrógeno conducen a una tasa de escape de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar.l/s}$ para una pérdida de carga impuesta de 70 mbares.

20 La junta según la invención presenta numerosas ventajas aparte del hecho de crear una barrera estanca a los gases. La proporción en volumen de material en la matriz puede modularse en gran medida en función de las aplicaciones mientras que el carácter estructurante de la matriz no se ve alterado. La junta sólida obtenida puede mecanizarse y es inerte a la temperatura ambiente y se forma a la temperatura de funcionamiento. Debido a la naturaleza viscosa del fundente en superficie de la matriz cerámica, la junta puede adaptarse, en cierta medida, a las deformaciones y ligeros desplazamientos de los elementos que van a ensamblarse durante la puesta a temperatura. Debido al bajo espesor que va a llenarse entre la matriz cerámica y la superficie del elemento que va a ensamblarse, la junta permite minimizar la superficie potencial de paso o de escape de los gases. Permite una unión estanca entre dos metales, dos cerámicas o entre un metal y una cerámica, independientemente de su estado de superficie.

30 La junta puede depositarse mediante proyección térmica sobre una de las dos superficies que van a ensamblarse o bien realizarse de manera autoestructurante para colocarse, después, entre las dos superficies que van a ensamblarse.

35 La junta puede, debido a su naturaleza sólida y sus métodos de conformación, realizarse en cualquier tipo de geometría y perfil (tubos, superficies cóncavas o convexas, planos o sus combinaciones) accesibles mediante las técnicas de depósitos propuestas.

El espesor de la junta puede modularse desde el micrómetro hasta varios milímetros. Para una misma junta, este espesor puede ser constante o variable de manera controlada en el intervalo propuesto.

40 La junta, debido a la naturaleza sólida de su matriz, no presenta contracción o, más generalmente, variaciones dimensionales aparte de las producidas por su dilatación térmica durante la puesta en servicio.

45 La junta puede ser aislante eléctrica, conductora eléctrica o conductora iónica en función de la elección de los pares materiales de matriz, materiales de adición.

El material de la matriz puede ser una cerámica. Esto incluye los óxidos metálicos y, de manera genérica, todos los materiales distintos de óxido de tipo carburo, nitruro, siliciuro, boruro y otros, así como todas las mezclas o compuestos definidos obtenidos a partir de estos constituyentes. También pueden usarse metales o aleaciones metálicas.

50 El material de adición puede ser de manera genérica un vidrio, un fundente cerámico o una aleación metálica.

55 La junta conserva sus rendimientos de estanqueidad tras el ciclado térmico de su temperatura de uso a la temperatura ambiente. Su temperatura de uso puede cubrir un intervalo muy grande, de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a más de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, en función de la elección del par de material de matriz y de material de adición.

Los campos de uso de la junta pueden corresponder, de manera no exhaustiva, a:

- 60 - las aplicaciones de rozamiento en temperatura,
- la protección anticorrosión,
- la soldadura,
- 65 - los ensamblajes estancos a alta temperatura para las SOFC o cualquier otra aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Elemento (1) de material compuesto, comprendiendo el material compuesto una matriz (7) microfisurada en forma de una red (4) interconectada tridimensional de microfisuras abierta en la superficie de la matriz, dispersándose en la matriz un material (6) de adición constituido por al menos un material elegido de un fundente cerámico, un vidrio, un metal y una aleación metálica, siendo el material (6) de adición un material que, cuando se lleva el material compuesto a una temperatura determinada, se ablanda y migra por capilaridad en la red (4) de microfisuras hacia dicha superficie del elemento, estando la cantidad de material de adición dispersado inicialmente en la matriz en proporción suficiente con respecto a la matriz para revestir una superficie (5) que se deja abierta del elemento de material compuesto y crear una barrera estanca a los gases, en el que la matriz (7) está constituida por al menos un material elegido de los metales, las aleaciones metálicas, los óxidos metálicos, los carburos, los nitruros, los siliciuros y los boruros.
2. Elemento de material compuesto según la reivindicación 1, que comprende entre el 5% y el 85% en peso de material de adición.
3. Elemento de material compuesto según la reivindicación 1, en el que dicha temperatura determinada es una temperatura comprendida en el intervalo que va de 100 °C a 1500 °C.
4. Junta sólida constituida a partir de un elemento (1) de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, habiéndose llevado este elemento de material compuesto a dicha temperatura determinada para que una lámina (9) de material de adición recubra dicha superficie (5) que se deja abierta.
5. Junta sólida según la reivindicación 4, en la que el elemento (20) de material compuesto es un elemento inicialmente depositado de manera adherente mediante proyección térmica sobre una primera pieza (21), recubriendo la lámina (24) de material de adición dicha superficie que se deja abierta para garantizar dicha barrera estanca a los gases con una segunda pieza (22) enfrente de esta superficie que se deja abierta.
6. Junta sólida según la reivindicación 4, en la que el elemento de material compuesto es un elemento (30) autoestructurante, es decir un elemento que presenta inicialmente una superficie que se deja abierta para una primera pieza (31) que va a unirse y una superficie que se deja abierta para una segunda pieza (32) que va a unirse, recubriendo una lámina (33, 34) de material de adición las superficies que se dejan abiertas para garantizar una barrera estanca a los gases con cada una de las dos piezas.
7. Procedimiento de fabricación de una junta sólida estanca entre una primera pieza y una segunda pieza, que comprende:
- una etapa de fabricación de un elemento de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, mediante proyección térmica de un material destinado a formar la matriz cerámica y de un material destinado a formar el material de adición, sobre al menos una superficie (23) de recepción de la primera pieza (21),
 - una etapa de colocación de una superficie de dicha segunda pieza (22) enfrente de dicha superficie que se deja abierta del elemento de material compuesto,
 - una etapa de puesta del elemento (20) de material compuesto a dicha temperatura determinada para obtener el revestimiento (24) de dicha superficie que se deja abierta, adhiriéndose dicho revestimiento (24) a la superficie de dicha segunda pieza (22) colocada enfrente.
8. Procedimiento de fabricación de una junta sólida estanca entre una primera pieza y una segunda pieza, que comprende:
- una etapa de fabricación de un elemento de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, mediante proyección térmica de un material destinado a formar la matriz cerámica y de un material destinado a formar el material de adición, sobre al menos una superficie de recepción, siendo la superficie de recepción una superficie de contacto de desmoldeo que permite la recuperación del elemento de material compuesto,
 - una etapa de recuperación del elemento de material compuesto,
 - una etapa de interposición del elemento (30) de material compuesto, recuperado en la etapa de recuperación, entre una primera superficie de la primera pieza (31) y una segunda superficie de la segunda pieza (32), estando la primera superficie y la segunda superficie enfrentadas,

- la puesta del elemento (30) de material compuesto a dicha temperatura determinada para obtener los revestimientos de las superficies del elemento de material compuesto que se dejan abiertas, adhiriéndose dichos revestimientos (33, 34) a la primera superficie de la primera pieza (31) por un lado y a la segunda superficie de la segunda pieza (32) por otro lado.
- 5
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, en el que la proyección térmica se elige de las técnicas de proyección por plasma, de proyección por llama oxiacetilénica, de proyección HVOF, de proyección HVAF, de proyección por cañón de detonación, de proyección por arco con hilo y arco con polvo, de proyección por plasma de arco de corriente continua, de proyección por plasma inductivo, de proyección dinámica en frío y una combinación de al menos dos de esas técnicas.
- 10
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que también se proyecta un material porógeno durante la etapa de proyección térmica.
- 15
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que se ejerce una presión entre la primera y la segunda pieza, que tiende a aproximar la primera superficie de la primera pieza a la segunda superficie de la segunda pieza, durante la puesta a dicha temperatura determinada, con el fin de mejorar la adherencia del revestimiento o de los revestimientos.

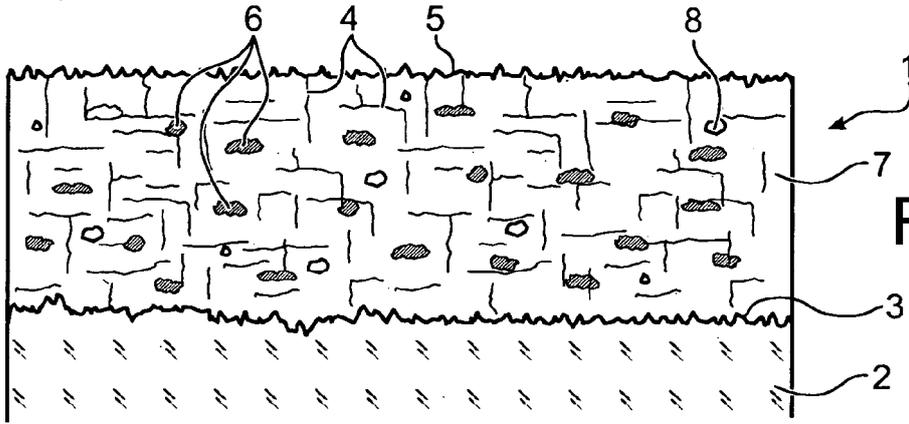


FIG. 1

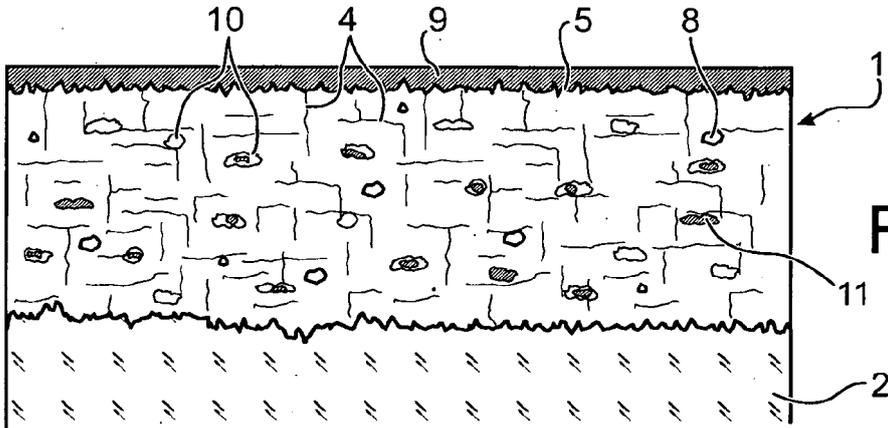


FIG. 2A

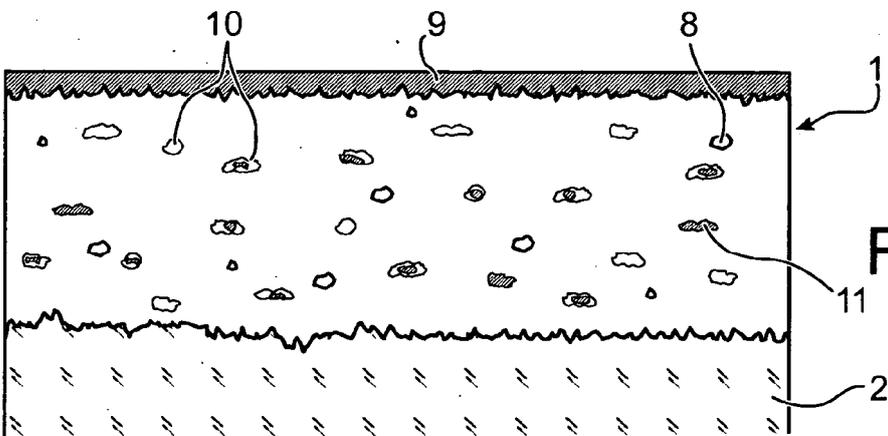


FIG. 2B

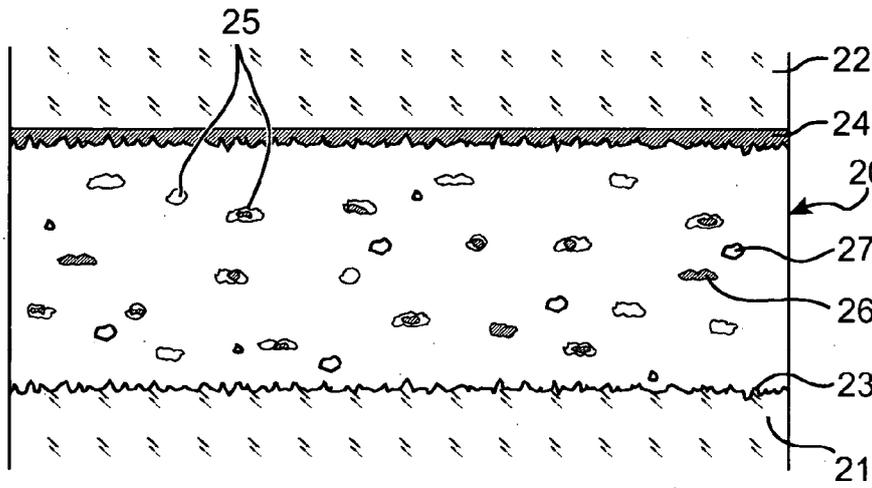


FIG. 3

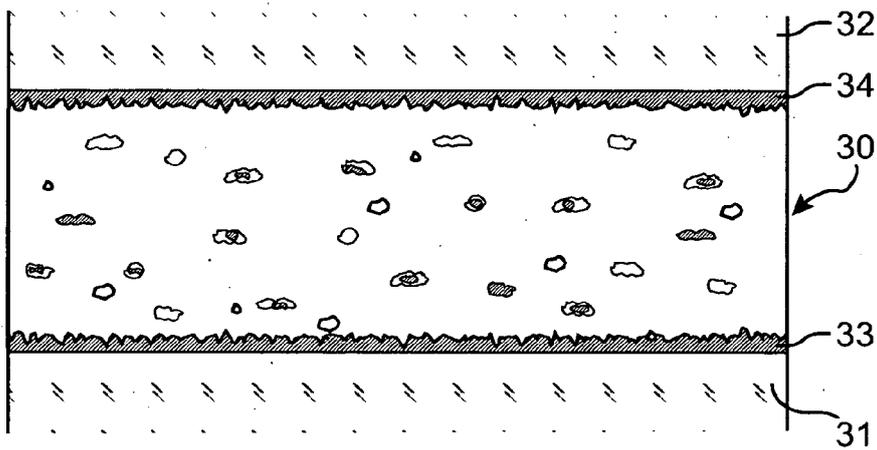


FIG. 4

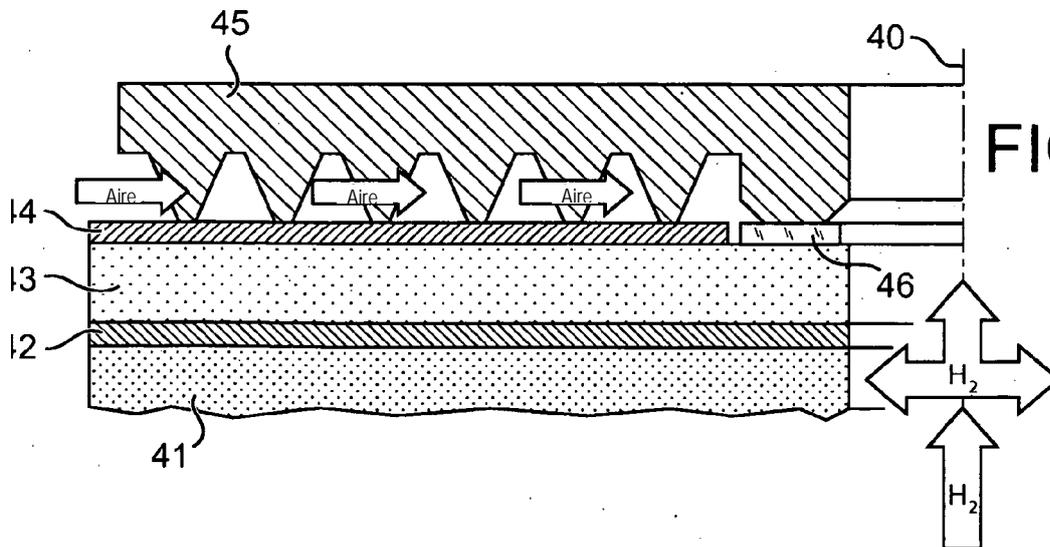


FIG. 5