



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 465**

51 Int. Cl.:
C25B 9/04 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
F16J 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08867056 .7**
96 Fecha de presentación : **22.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2231901**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Unión flexible estanca entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico, procedimiento de realización de tal unión, aplicación del procedimiento a la estanqueidad de electrolizadores a alta temperatura y de pilas de combustible.**

30 Prioridad: **24.12.2007 FR 07 60340**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

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: **Reytier, Magali y
Bucci, Philippe**

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

ES 2 366 465 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

Unión flexible estanca entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico, procedimiento de realización de tal unión, aplicación del procedimiento a la estanqueidad de electrolizadores a alta temperatura y de pilas de combustible

5

Campo técnico

La invención se refiere en términos generales a la realización de una unión flexible estanca entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico.

10

La invención se refiere en particular a la estanqueidad entre un interconector metálico y un soporte cerámico de una célula de electrolisis también llamada célula electroquímica.

15

La invención se aplica en términos generales a las uniones cerámica-metal que funcionan a alta temperatura.

La invención se aplica ventajosamente a los electrolizadores de vapor de agua a alta temperatura (designados habitualmente y a continuación como EAT) utilizados para la producción de hidrógeno.

20

La invención también puede aplicarse a las pilas de combustible que funcionan a alta temperatura (en inglés: *Solid Oxide Fuel Cell* designadas habitualmente y a continuación como SOFC).

Técnica anterior

25

Los EAT son sistemas electroquímicos que pretenden producir hidrógeno a partir de la electrolisis de agua entre 600°C y 1000°C. Estos representan uno de los procedimientos de producción de hidrógeno más prometedores.

De este modo, la solicitante prevé realizar rápidamente electrolizadores acoplados a fuentes térmicas no generadoras de gases de efecto invernadero, particularmente de origen nuclear, geotérmico o solar.

30

Para alcanzar costes de producción competitivos, una de las opciones es electrolizar el agua en fase de vapor y a temperatura elevada. Para esta tecnología, la gestión de los gases y el mantenimiento de la estanqueidad en el tiempo constituyen uno de los principales obstáculos.

35

En efecto, para las temperaturas previstas, se utiliza una célula electroquímica constituida por un apilamiento tri-capa de cerámica, del que un inconveniente es su fragilidad. Ésta puede limitar las fuerzas aplicables. Además, al presentar los materiales de electrolito propiedades de conducción iónica reducidas a baja temperatura, es necesario, por consiguiente, elevar la temperatura de funcionamiento por encima de 700°C para limitar las pérdidas óhmicas. Esto genera dificultades para la resistencia de los materiales metálicos, particularmente las placas bipolares y las juntas. Si la oxidación aparece como el inconveniente principal de las altas temperaturas para las placas bipolares, la resistencia mecánica de las juntas es aún más limitante.

40

Existen dos grandes familias de arquitecturas de apilamiento: una llamada tubular y la otra en plano.

45

La arquitectura tubular ofrece posibilidades de estanqueidad más sencillas: el fondo del tubo constituye en sí mismo una estanqueidad. Pero ésta presenta el inconveniente, entre otros, de generar pérdidas óhmicas elevadas debidas a la longitud de las líneas de corriente.

50

La arquitectura plana ofrece más perspectivas para potencias fuertes. El apilamiento tri-capa de cerámica entre dos interconectores es plano pero los problemas de estanqueidad son, entonces, más importantes que en el caso de la arquitectura tubular. Es necesario, entonces, garantizar una estanqueidad entre cada compartimento, es decir respectivamente entre el interconector anódico y la parte de la célula que contiene el ánodo y entre el interconector catódico y la parte de la célula que contiene el cátodo. Garantizar una estanqueidad permite que no haya recombinación entre el hidrógeno y el oxígeno formados, pero también entre el propio sistema (célula de electrolisis e interconectores anódico y catódico) y el medio externo. El principal problema planteado para realizar estas estanqueidades se basa en el hecho de que deben resistir una temperatura entre materiales metálicos y materiales cerámicos. Estos materiales cerámicos presentan un reducido coeficiente de dilatación térmica (típicamente del orden de $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) y son frágiles. La unión estanca a realizar debe realizarse entonces de manera que proteja a la célula, que sea suficientemente flexible para soportar el diferencial de dilatación, y que presente también una buena resistencia a la fluencia para garantizar el mantenimiento de la estanqueidad, en el periodo, a alta temperatura.

60

Las soluciones de referencia para la estanqueidad de estos sistemas son actualmente a base de vidrio.

65

Sin embargo, en el estado de desarrollo actual, este tipo de junta presenta cierto número de inconvenientes. Es frágil por debajo de su temperatura de transición vítrea y es susceptible de romperse si es solicitada, particularmente debido a dilataciones diferenciales. Esto se confirma mediante el estudio de Paul A. Lessing publicado en la revista

“Journal of Materials Science 42 (2007); págs. 3465-3476”.

5 El vidrio crea también una unión rígida entre los componentes del apilamiento, generando solicitaciones durante transitorias térmicas. Además, cuando las estanqueidades se realizan a base de vidrio, el desmontaje de los componentes es difícil, incluso imposible sin cambiar la célula. Además, al ser el vidrio sensible a la gravedad, las juntas verticales o “en el techo” son delicadas de prever. El vidrio puede fluir lentamente y reducir el periodo de vida del ensamblaje y no soportar presiones moderadas de algunos bares. Estas presiones se preverán a un plazo para un EAT de aplicación industrial. Finalmente, los vidrios no son siempre compatibles químicamente con los otros componentes de la célula e del (de los) interconector(es) y pueden generar una corrosión importante de las zonas de contacto de las juntas.

Estos inconvenientes conducen a la búsqueda de soluciones de estanqueidad alternativas que se mencionan particularmente en el estudio de Paul A. Lessing anterior.

15 Otras soluciones consisten en soldar el metal del interconector a la cerámica. Ahora bien, la obtención de humectación del metal del interconector sobre la cerámica, así como las diferencias de dilatación térmica entre estos dos materiales hacen a esta operación muy difícil para grandes dimensiones. En efecto, la refrigeración después de la solidificación de la soldadura provoca regularmente la rotura de la cerámica.

20 Finalmente, se proponen otras juntas compresivas a base de mica, o simplemente metálicas: éstas necesitan un apriete externo a controlar y a mantener a temperatura para obtener una estanqueidad eficaz sin rotura de la célula durante el calentamiento.

25 De este modo, en la técnica anterior mencionada anteriormente, se recuerda el principio de un compromiso a encontrar entre la deformabilidad de la junta metálica para obtener la estanqueidad y la resistencia mecánica en el tiempo. Particularmente, se menciona la búsqueda de una flexibilidad de la junta mediante la estructura más que mediante el material, así como una combinación de materiales elásticos y de materiales que plastifican fácilmente para cumplir la función de estanqueidad. Siendo esto así, actualmente se proponen pocos resultados para juntas metálicas aplicables en SOFC y/o EAT.

30 El objetivo de la invención es entonces proponer un nuevo tipo de unión entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico cuya estanqueidad es asegurada eficazmente a alta temperatura, típicamente superior a 700°C y que sea aplicable en EAT y/o SOFC.

35 **Exposición de la invención**

A tal efecto, la invención tiene por objeto un dispositivo entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico que comprende una ranura en contra despulla, separados uno del otro por una unión flexible estanca; en el que el dispositivo comprende:

40 - un elemento metálico que comprende un extremo unido al sustrato metálico y otro extremo alojado en la ranura del sustrato cerámico, siendo el elemento metálico elásticamente deformable a la vez en la ranura según una dirección radial a esta última y, en el espacio de separación entre el sustrato metálico y el sustrato cerámico según la dirección de separación,

45 - una masa que forma una junta, de coeficiente de dilatación térmica superior al del sustrato cerámico y pegada al extremo del elemento metálico alojado en la ranura en contra despulla, adaptándose la junta con contacto directo a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes de esta última.

50 Por “pegada”, es preciso entender en este caso y en el marco de la invención, que haya adhesión con el elemento metálico deformable pero no adhesión con el sustrato de cerámica. El adhesivo de acuerdo con la invención es una soldadura cuando ésta está constituida por un metal, tal como plata.

55 Ventajosamente, por encima de 700°C, la junta se adapta con apriete a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes de la ranura en contra despulla. De este modo, cuando el adhesivo es una soldadura, tal como plata, siendo su coeficiente de dilatación térmica mayor que el del sustrato cerámico, la soldadura aumenta de volumen y se aprieta contra las paredes inclinadas convergentes de la ranura en contra despulla, deformándose de manera elástica. De este modo se obtiene, con total seguridad una estanqueidad eficaz cuando el dispositivo de unión se utiliza en un electrolizador (EAT) o una pila de combustible a alta temperatura (SOFC).

60 De acuerdo con una realización ventajosa, el elemento metálico y el sustrato metálico constituyen una pieza monobloque. El metal del sustrato metálico puede comprender, por otro lado, un acero ferrítico o una aleación a base de níquel.

65 De acuerdo con una variante ventajosa, el extremo del elemento metálico alojado en la ranura del elemento cerámico tiene una forma de gancho, estando el interior del gancho desprovisto de la masa que forma la junta para

ser elásticamente deformable según la dirección radial de la ranura.

De acuerdo con otra variante ventajosa, el elemento metálico comprende una parte en acordeón diferente de la alojada en la ranura del sustrato cerámico, siendo el acordeón elásticamente deformable según la dirección de separación entre el sustrato metálico y el sustrato cerámico.

El sustrato cerámico puede ser de zirconia, preferiblemente itriada.

La ranura en contra despulla puede tener una sección radial en forma de cola de milano o en forma de gota.

La masa que forma una junta es ventajosamente una soldadura.

La invención también se refiere a un electrolizador a alta temperatura (EAT) que comprende al menos un dispositivo descrito anteriormente, en el que el sustrato metálico constituye un interconector catódico y el sustrato cerámico constituye un soporte de célula de electrolisis.

De acuerdo con una realización ventajosa, el EAT puede comprender al menos dos dispositivos descritos anteriormente, en el que uno de los dos sustratos metálicos constituye un interconector catódico, el otro de los dos sustratos metálicos constituye un interconector anódico y en el que un solo sustrato cerámico está unido a los interconectores catódico y anódico constituyendo un soporte de una sola célula de electrolisis.

De acuerdo con una realización ventajosa, el(los) sustrato(s) cerámico(s), el(los) elemento(s) metálico(s), la(las) ranura(s) en contra despulla y la(las) masa(s) tienen cada uno una forma anular, realizándose la unión flexible de manera continua a lo largo de las formas anulares. Esta realización se busca cuando se busca diseñar EAT en forma de una rosquilla.

Para estar seguros de no degradar la estanqueidad durante el funcionamiento del EAT, la(s) junta(s) presenta(n) una temperatura de fusión superior a la temperatura de funcionamiento del electrolizador en al menos 50°C.

La invención también se refiere a un procedimiento de realización de una unión flexible estanca entre un sustrato metálico y un sustrato cerámico en el que se realizan las siguientes etapas:

a/ realización de una ranura en contra despulla en el sustrato cerámico,

b/ unión de un elemento metálico que comprende una parte elásticamente deformable según una dirección radial y otra parte elásticamente deformable según una dirección longitudinal con el sustrato metálico,

c/ llenado de una parte de la ranura con una masa, teniendo la masa un coeficiente de dilatación térmica superior al del sustrato cerámico,

d/ inserción de la parte elásticamente deformable según una dirección radial en la ranura hasta penetrar en la masa aún en estado líquido,

e/ calentamiento de la masa hasta que pase a estado líquido,

e/ refrigeración de la masa hasta una temperatura que provoque su solidificación y su contracción,

f/ separación relativa entre los sustratos metálico y cerámico para poner al elemento metálico en un estado deformado elásticamente intermedio, teniendo lugar la separación hasta que la masa se adapte con contacto directo a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes de la ranura.

Ventajosamente, después de la etapa f/, se realiza, al menos una vez, una etapa de calentamiento a una temperatura por encima de 700°C para que la masa que forma una junta se adapte con apriete a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes de la ranura en contra despulla. De este modo, el apriete buscado de acuerdo con la invención puede obtenerse directamente durante la subida de temperatura de un EAT o de una pila de combustible SOFC.

La masa es ventajosamente una soldadura, preferiblemente de plata.

De acuerdo con una característica del procedimiento, la temperatura a la cual se realiza la etapa f/ puede ser del orden de la temperatura ambiente.

La invención se refiere finalmente a una pila de combustible que funciona a alta temperatura (SOFC) que comprende un dispositivo de unión tal como se ha descrito anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas de la invención se entenderán mejor con la lectura de la descripción detallada realizada en referencia a las siguientes figuras, entre las cuales:

- 5 - la figura 1 es una representación esquemática en corte parcial transversal de un dispositivo de acuerdo con la invención implantado en un electrolizador a alta temperatura (EAT),
- la figura 1A es una vista en detalle de la figura 1 que muestra esquemáticamente la estructura de la célula de electrolisis utilizada,
- 10 - las figuras 2A a 2D son representaciones esquemáticas también en corte parcial transversal que muestran las diferentes etapas de realización del dispositivo de unión de acuerdo con la figura 1.

Exposición detallada de una realización particular

15 La solución de estanqueidad propuesta se realiza gracias a un dispositivo tal como se representa esquemáticamente en las figuras 1 a 2D en un electrolizador a alta temperatura EAT.

20 El electrolizador a alta temperatura EAT comprende una célula de electrolisis 1 soportada por un soporte de cerámica 2 e intercalada entre un interconector catódico 3 y un interconector anódico 4 y una unión estanca de acuerdo con la invención 5.

La célula de electrolisis 1 tal como se representa comprende un electrolito 10 soportado directamente por el soporte de cerámica 2, e intercalado entre un ánodo 11 y un cátodo 12 (figura 1A).

25 Esta unión 5 comprende un ensamblaje mecánico mediante zunchado de una junta metálica 50 de tipo blando con fuerte coeficiente de dilatación soldada a una parte metálica 30 del interconector catódico 3 en una ranura en contra despulla 20 realizada en el soporte porta-célula de cerámica 2 que favorece el apriete en temperatura. En cierto modo, el sub-conjunto constituido por la junta metálica soldada a la parte metálica 30 del interconector catódico 3 constituye el elemento zunchado mientras que, el porta-célula de cerámica constituye el zuncho.

30 La junta metálica de acuerdo con la invención se obtiene mediante una soldadura 50 contigua al metal del interconector 30 pero que no reacciona o que reacciona poco con la cerámica 2, es decir que no permite la adhesión definitiva de la soldadura 50 a la cerámica 2.

35 El metal que constituye la soldadura 50 llena la ranura en contra despulla 20 realizada en el porta-cerámica 2. La parte metálica 30 del interconector catódico 3 está posicionada con un extremo 301 alojado en la ranura en contra despulla 20 del porta-célula 2 (figura 2A). La profundidad de introducción se calcula para que, cuando la soldadura se hace líquida, no penetre en el interior del extremo 301. A continuación se eleva la temperatura del conjunto hasta la fusión de la masa (por ejemplo 1050°C para plata).

40 Como se menciona a continuación, de acuerdo con la invención, la parte metálica 30 del interconector 3 es elásticamente deformable según las dos direcciones R y X, es decir por un lado radialmente en su parte del extremo libre 300 alojado en la ranura 20 y por otro lado longitudinalmente en su parte recta 301 según la dirección de separación entre el porta-célula 2 de cerámica y la parte de interconexión del interconector catódico 3. La dirección radial R es la dirección que se extiende según una sección transversal de la ranura paralela a su base. La dirección longitudinal X es la dirección que se extiende según una transversal de la ranura ortogonal a su base.

45 Una vez posicionado el interconector catódico 3, se realiza la refrigeración hasta la solidificación de la soldadura con una contracción de dicha soldadura 50 (figura 2B). La solidificación y la contracción por refrigeración provocan un juego entre la soldadura 50 y la ranura 20.

50 A continuación, después de la refrigeración y solidificación de la soldadura, la posición en el montaje a 20°C con el conjunto de las piezas que constituyen el EAT permite mover al interconector catódico 3 de nuevo hacia arriba (de una distancia 1 en la figura 2B a una distancia L en la figura 2C) y por lo tanto, poner en contacto directo a la junta 50 y una parte de la altura de las paredes inclinadas convergentes 200 de la ranura 20 en forma de cola de milano de la cerámica 2 (figura 2C). Al desplazar al conjunto de interconector 3 y soldadura 50 hacia arriba de la ranura 20, se pone de este modo en contacto a la soldadura 50 sobre las zonas de contacto inclinadas 200. De acuerdo con la invención, medios flexibles, que no se muestran en este caso, dispuestos entre el interconector 3 y la célula 1 permiten garantizar un contacto eléctrico a pesar del desplazamiento vertical hacia arriba. Gracias a este desplazamiento vertical, se deforma elásticamente la parte de unión 30 del interconector 3 en un estado de deformación intermedio, para permitir que la junta 50, posteriormente y en funcionamiento a alta temperatura, se cicle e incluso fluya.

65 El calentamiento hasta la temperatura de funcionamiento del EAT implica una mayor dilatación de la soldadura de metal 50 que la de la cerámica 2. Esto provoca un ajuste apretado de la soldadura 50 soldada por otro lado a la

parte metálica 30 en la ranura 20 en cola de milano del porta-célula 2. La elección de las dimensiones y de los materiales debe conducir, de acuerdo con la invención, a la plastificación de esta soldadura para obtener la estanqueidad (figura 2D). Durante la subida de temperatura para el funcionamiento, la dilatación importante de la soldadura 50 provoca su apriete contra la ranura 20 y su plastificación necesaria para la obtención de la estanqueidad.

La parte de unión 30 del interconector 3 presenta dos zonas de flexibilidad: un gancho en el extremo 301 que da una flexibilidad radial y que permite no solicitar demasiado al porta-célula 20 y un acordeón 300 en la parte recta que da una flexibilidad vertical para garantizar el contacto sobre las zonas de contacto oblicuas 200 en caso de fluencia de la soldadura o de ciclado térmico.

La ventaja de la solución propuesta es obtener la estanqueidad mediante la compresión de un metal blando entre el interconector 3 y un porta-célula cerámico 2 mediante zunchado. Se utiliza entonces el diferencial de dilatación entre la ranura 20 y su contenido para obtener el apriete necesario para la estanqueidad, evitando de este modo cualquier acción externa mediante tornillos u otros.

El porta-célula de cerámica 2 relativamente grueso permite prever aprietes mayores que en la propia célula de electrolisis 1. El perfil oblicuo 200 de la ranura 20 y la soldadura 50 del lado del metal 30 permite una resistencia mecánica del conjunto a temperatura ambiente para el transporte por ejemplo, obteniéndose el apriete necesario para la estanqueidad solamente a alta temperatura.

La unión entre la célula 1 y el porta-célula 2 se realiza, en el marco de la implantación en un electrolizador a alta temperatura o una pila de combustible a alta temperatura, mediante otra soldadura o mediante un sellado conocido a base de vidrio. El apoyo mutuo entre los interconectores catódico 3 y anódico 4 y la célula 1 se realiza mediante medios flexibles que no se muestran en este documento. Estas dos uniones de enlace y de apoyo mutuo pueden realizarse de acuerdo con técnicas conocidas por el especialista en la técnica.

En la solución propuesta, la estanqueidad se obtiene plastificando una soldadura blanda 50 entre la parte de unión 30 del interconector catódico 3 y el soporte porta-célula 2. Las fuerzas necesarias para la plastificación de esta soldadura se obtienen durante el calentamiento mediante la dilatación diferencial entre los elementos, la estructura del porta-célula 2 y la de la parte de unión 30 del interconector 3 favoreciendo esta sollicitación y su mantenimiento en el tiempo.

De acuerdo con la realización ilustrada, el porta-célula es una pieza maciza de zirconia itriada. Puede utilizarse cualquier material aislante eléctrico resistente a una temperatura de 1050°C (en el caso de una soldadura de plata). El soporte porta-célula 2 permite fijar el electrolito de la célula 1 sobre un soporte sin solicitarla en el calentamiento (ya que se trata del mismo material) y desarrollar una solución de estanqueidad con dimensiones milimétricas, solución inaccesible con la célula 1 en solitario a causa de su reducido grosor. Finalmente, el soporte 2 previsto de acuerdo con la invención permite prever fuerzas de apriete muy superiores a las previsibles en la célula en solitario 1, lo que permite que la junta metálica 50 se plastifique y se apriete para obtener la estanqueidad buscada en el marco de la invención.

La forma de la ranura 20 en contra despulla puede realizarse mediante prototipado rápido, o cualquier otro procedimiento que permite formar y sinterizar esta forma particular. Tal como se representa, la cola de milano 20 permite obtener un apriete mediante la dilatación diferencial de la ranura y de su contenido, pero también garantizar este apriete en caso de ciclado térmico. El contacto en cada ciclo se realiza entonces en un punto diferente, lo que permite plastificar en cada ciclo la soldadura y conservar la estanqueidad en el calentamiento.

De acuerdo con la realización ilustrada, el material del interconector catódico 3 es un acero ferrítico al 22% de cromo designado comercialmente como Crofer 22APU, reputado por su resistencia a la corrosión en atmósfera de SOFC. Otros aceros inoxidables o aleaciones a base de níquel también pueden preverse. Es preciso, entonces, asegurarse de que el grosor de dicho interconector catódico 3 es suficientemente reducido para no solicitar demasiado al porta-célula 2 durante la refrigeración, ya que los coeficientes de dilatación de estos otros materiales previstos pueden ser entonces muy diferentes del del porta-célula 2.

Como se ha mencionado anteriormente, el elemento metálico previsto de acuerdo con la invención como parte de unión 30 es elásticamente deformable mediante el gancho 301 y el acordeón 300 de acuerdo con la realización ilustrada. Dicha deformación elástica prevista de este modo permite almacenar la energía elástica necesaria para el mantenimiento de la estanqueidad si la soldadura 50 fluye. Esto garantiza el mantenimiento de la fuerza de contacto entre la soldadura 50 y los bordes inclinados convergentes 200 de la ranura 20, a la vez en sentido radial R y en sentido axial X. Además, estos dos elementos de flexibilidad 300, 301 permiten no solicitar demasiado el porta-célula 2 durante la fuerte dilatación de la soldadura 50 a la temperatura de funcionamiento del electrolizador a alta temperatura.

La junta metálica 5 está constituida, en la realización ilustrada, por una soldadura blanda con fuerte coeficiente de dilatación, de tipo plata. Cualquier otra aleación metálica que se funda a una temperatura superior a 800°C y que no

reacciones con el material del porta-célula puede preverse en el marco de la invención. Sea cual sea el material previsto para la soldadura 50, éste debe adherirse perfectamente al metal de la unión 30 del interconector 3 y puede no reaccionar con el material de la ranura 20, tal como zirconia itriada en la realización ilustrada. En efecto, la solución propuesta no necesita la adhesión de la soldadura 50 a la cerámica, e incluso requiere el deslizamiento de la junta 5 a lo largo de los flancos inclinados 200 de la ranura 20 para aumentar el apriete buscado en el marco de la invención. La elección de la soldadura y de su temperatura de fusión depende, evidentemente, de la temperatura de funcionamiento prevista para la unión estanca a realizar.

Otras mejoras pueden preverse sin salir, no obstante, del marco de la invención.

De este modo, la unión de acuerdo con la invención se ha descrito en referencia a las figuras para sellar el compartimento catódico y no perder el hidrógeno producido en un EAT. La unión también puede reproducirse en el lado anódico realizando una ranura simétrica en el porta-célula, y realizando de este modo la estanqueidad en el lado del oxígeno.

La unión 5 tal como se representa en un EAT es de forma general anular y las dimensiones son del orden de $R1 = 60$ mm, $R2 = 70$ mm y $H = 10$ mm. También puede realizarse un dispositivo de unión de forma general rectangular u otra con dimensiones de la misma magnitud o diferentes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo que comprende un sustrato metálico (3) y un sustrato cerámico (2) que comprende una ranura (20) en contra despulla, separados uno del otro por una unión flexible estanca (5), en el que la unión flexible estanca (5) comprende:
- 10 - un elemento metálico (30) que comprende un extremo (300) unido al sustrato metálico y otro extremo (301) alojado en la ranura del sustrato cerámico, siendo el elemento metálico elásticamente deformable a la vez en la ranura según una dirección radial (R) a esta última y en el espacio de separación entre el sustrato metálico y el sustrato cerámico según la dirección de separación (X),
- 15 - una masa (50) que forma una junta, de coeficiente de dilatación térmica superior al del sustrato cerámico y pegada al extremo del elemento metálico alojado en la ranura en contra despulla, adaptándose la junta con contacto directo a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes (200) de esta última (20).
- 20 2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, por encima de 700°C, la junta está en ajuste apretado contra una parte de la altura de las paredes laterales convergentes (200) de la ranura en contra despulla.
- 25 3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el elemento metálico y el sustrato metálico constituyen una pieza monobloque.
- 30 4. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el extremo del elemento metálico alojado en la ranura del elemento cerámico tiene forma de gancho (301), estando el interior del gancho desprovisto de la masa que forma una junta para ser elásticamente deformable según la dirección radial de la ranura.
- 35 5. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el elemento metálico comprende una parte en acordeón (300) diferente de la alojada en la ranura del sustrato cerámico, siendo el acordeón (300) elásticamente deformable según la dirección de separación entre el sustrato metálico y el sustrato cerámico.
- 40 6. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del sustrato metálico comprende un acero ferrítico o una aleación a base de níquel.
- 45 7. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato cerámico es de zirconia, preferiblemente itriada.
- 50 8. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la ranura en contra despulla tiene una sección radial en forma de cola de milano (20) o en forme de gota.
- 55 9. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa que forma una junta (50) es una soldadura.
- 60 10. Electrolizador a alta temperatura (EAT) que comprende al menos un dispositivo (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato metálico (3) constituye un interconector catódico y el sustrato cerámico (2) constituye un soporte de célula de electrolisis (1, 10).
- 65 11. Electrolizador a alta temperatura que comprende al menos dos dispositivos (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que uno de los dos sustratos metálicos constituye un interconector catódico, el otro de los dos sustratos metálicos constituye un interconector anódico y en el que un solo sustrato cerámico está unido a los interconectores catódico y anódico constituyendo un soporte de una sola célula de electrolisis.
- 70 12. Electrolizador a alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el(los) sustrato(s) cerámico(s), el(los) elemento(s) metálico(s), la(s) ranura(s) en contra despulla y la(s) masa(s) tienen, cada uno, una forma anular, estando la unión flexible realizada de manera continua a lo largo de las formas anulares.
- 75 13. Electrolizador a alta temperatura de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que la(s) junta(s) presenta(n) una temperatura de fusión superior en al menos 50°C a la temperatura de funcionamiento del electrolizador.
- 80 14. Procedimiento de realización de una unión flexible estanca (5) entre un sustrato metálico (3) y un sustrato cerámico (2) en el que se realizan las siguientes etapas:
- 85 a/ realización de una ranura (20) en contra despulla en el sustrato cerámico (2),
- 90 b/ unión de un elemento metálico (30) que comprende una parte elásticamente deformable según una dirección radial (301) y otra parte elásticamente deformable según una dirección longitudinal (300) con el sustrato metálico,

c/ llenado de una parte de la ranura con una masa (50), teniendo la masa un coeficiente de dilatación térmica superior al del sustrato cerámico,

5 d/ inserción de la parte elásticamente deformable (301) según una dirección radial (R) en la ranura hasta una profundidad tal que después de la etapa d'/ el extremo (301) no se llene de masa líquida,

d'/ calentamiento de la masa hasta que pase a estado líquido,

10 e/ refrigeración de la masa hasta una temperatura que provoque su solidificación y su contracción,

f/ separación relativa entre los sustratos metálico (3) y cerámico (2) para poner al elemento metálico (30) en un estado deformado elásticamente intermedio, teniendo lugar la separación hasta que la masa (50) se adapte con contacto directo a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes (200) de la ranura (20).

15 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que, después de la etapa f/, se realiza, al menos una vez, una etapa de calentamiento a una temperatura por encima de 700°C para que la masa que forma una junta (50) se adapte con ajuste apretado a una parte de la altura de las paredes laterales convergentes (200) de la ranura en contra despulla (20).

20 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en el que la masa es una soldadura (50).

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la soldadura es de plata.

25 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la temperatura a la que se realiza la etapa f/ es del orden de la temperatura ambiente.

19. Pila de combustible que funciona a alta temperatura (SOFC) que comprende un dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

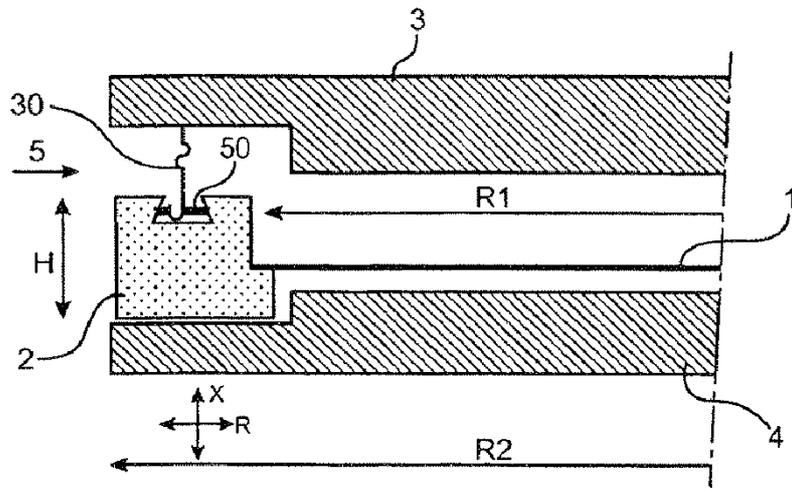


FIG.1

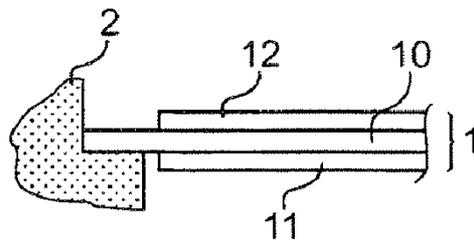


FIG.1A

FIG.2A

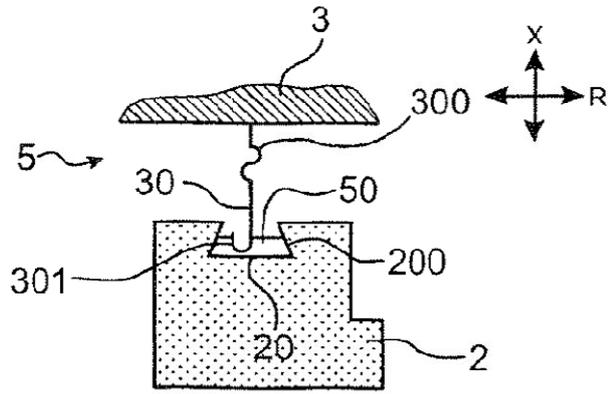


FIG.2B

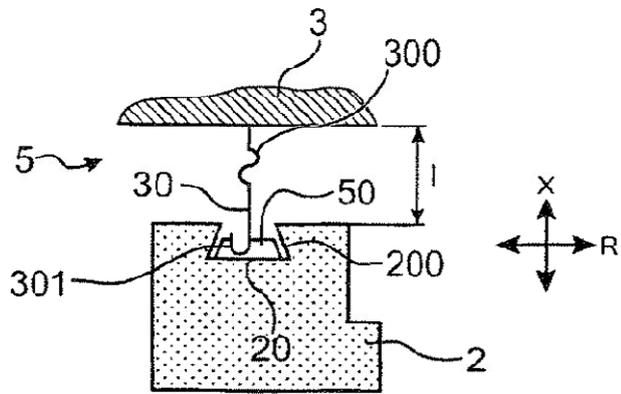


FIG.2C

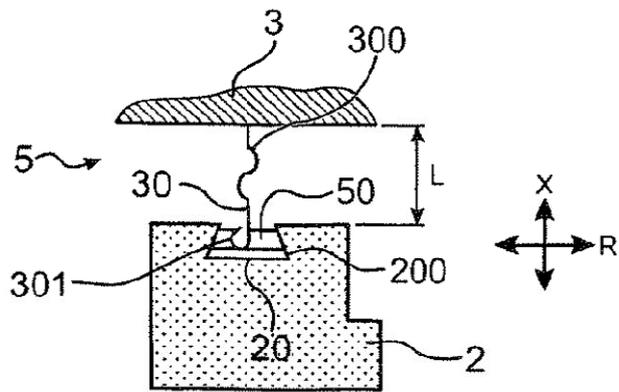


FIG.2D

