

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 861**

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 3/076 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

C03C 8/24 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10730425 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2448875**

54 Título: **Composiciones de vidrio para juntas de aparatos que funcionan a altas temperaturas y procedimiento de ensamblaje que las utiliza**

30 Prioridad:

03.07.2009 FR 0954613

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

29.07.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**NONNET, HÉLÈNE;
GRANDJEAN, AGNÈS;
VALLAT, CHARLÈNE;
COILLOT, DANIEL y
MONTAGNE, LIONEL**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 415 861 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

Composiciones de vidrio para juntas de aparatos que funcionan a altas temperaturas y procedimiento de ensamblaje que las utiliza

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a composiciones de vidrio, y más particularmente a composiciones de vidrio para juntas de aparatos que funcionan a altas temperaturas, por ejemplo de 600 a 1000°C, especialmente de 700 a 900°C.

10 Más precisamente, la invención se refiere a composiciones de vidrio para juntas de un electrolizador a alta temperatura ("EHT" o "HTE", es decir, "High-Temperature Electrolyzer" en inglés) o de una pila de combustible a alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés) que comprende un apilamiento de celdas elementales.

15 La invención se refiere además a un procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas que emplea dichas composiciones de vidrio. Estas piezas son especialmente piezas que entran en la constitución de un electrolizador a alta temperatura o de una pila de combustible a alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés).

20 El campo técnico de la invención puede definirse así de manera general como el de las juntas de vidrio cuya función es asegurar la estanqueidad entre los diferentes compartimentos de aparatos en los que circulan fluidos a altas temperaturas. Más particularmente, el campo técnico de la invención es el de las juntas de vidrio que aseguran la estanqueidad entre los diferentes compartimentos en los que se encauzan y producen gases en electrolizadores de alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura, especialmente aquellos que comprenden un apilamiento de celdas elementales que funcionan generalmente a entre 600 y 1000°C, en particular a entre 700°C y 900°C.

25 **Estado de la técnica anterior**

En los electrolizadores a alta temperatura, se realiza la electrólisis del agua a alta temperatura a partir de agua vaporizada. La función de un electrolizador a alta temperatura es transformar el vapor de agua en hidrógeno y oxígeno según la reacción siguiente: $2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.

Esta reacción se realiza por vía electroquímica en las celdas del electrolizador.

35 Cada celda elemental está constituida, como se muestra en la figura 1, por dos electrodos, a saber un ánodo (1) y un cátodo (2), que emparedan un electrolito sólido generalmente en forma de membrana (3).

Los dos electrodos (1, 2) son conductores electrónicos y el electrolito (3) es un conductor iónico.

40 Las reacciones electroquímicas se dan en la interfase entre cada uno de los conductores electrónicos y el conductor iónico.

En el cátodo (2), la semirreacción es la siguiente: $2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{O}^{2-}$;

45 y en el ánodo (1), la semirreacción es la siguiente: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$.

El electrolito (3) dispuesto entre los dos electrodos es el lugar de migración de los iones de O^{2-} (4) bajo el efecto del campo eléctrico creado por la diferencia de potencial impuesta entre el ánodo (1) y el cátodo (2).

50 Un reactor elemental, representado en la figura 2, está constituido por una celda elemental (5) tal como se describe anteriormente, con un ánodo (1), un electrolito (3) y un cátodo (2) y dos conectores monopolares, o más exactamente dos semiinterconectores (6, 7), que aseguran las funciones eléctrica, hidráulica y térmica. Este reactor elemental se llama módulo.

55 Para aumentar los caudales de hidrógeno y oxígeno producidos, y como se muestra en la figura 3, se apilan varios módulos elementales (8), separándose entonces las celdas (5) mediante interconectores o placas de interconexión bipolares (9).

60 El conjunto de módulos (8) está colocado entre dos placas de interconexión superior (10) e inferior (11) que son portadoras de alimentaciones eléctricas y alimentaciones de gas (12). Se habla entonces de apilamiento o "superposición" (figura 3).

Existen dos conceptos, configuraciones o arquitecturas para los apilamientos o "superposiciones":

65 - las superposiciones tubulares, en las que las celdas son tubos, y

- las superposiciones planares, en las que las celdas se fabrican en forma de placas como en la figura 3.

En la arquitectura planar, las celdas e interconectores están en contacto en numerosos puntos. La fabricación del apilamiento o superposición está sometida a tolerancias finas en cuanto a la planaridad de las celdas con el fin de evitar las presiones de contacto demasiado elevadas y una distribución heterogénea de las tensiones, que pueden conducir a la fisuración de las celdas.

Las juntas de estanqueidad en un apilamiento o superposición tienen como objetivos impedir una fuga de hidrógeno del cátodo hacia los ánodos vecinos, impedir una fuga de oxígeno del ánodo hacia los cátodos vecinos, impedir una fuga de hidrógeno hacia el exterior del apilamiento o superposición y por último limitar las fugas de vapor de agua de los cátodos hacia los ánodos.

En el marco del desarrollo del apilamiento para electrólisis a alta temperatura ("EHT"), y como se muestra en la figura 4, se realizan así juntas estancas al gas (13) entre las celdas (5) de electrólisis planares, constituidas cada una por una tricapa cerámica de ánodo/electrolito/cátodo, y los interconectores o placas de interconexión metálicas (9).

Ha de observarse que las dimensiones en μm dadas en la figura 4 solo se dan a modo de ejemplos.

Más precisamente, se realiza una junta por una parte entre la superficie inferior de cada celda (5) y el semiinterconector superior (14) de la placa de interconexión situada por debajo de la celda, y por otra parte entre la superficie superior de cada celda y el semiinterconector inferior (15) de la placa de interconexión situada por encima de la celda (5).

Estas juntas (13) deben presentar generalmente un caudal de fuga de aire inferior a 10^{-3} Nmlmin/mm a entre 700°C y 900°C bajo un diferencial de presión de 2 a 50 kPa

Además de esta función de estanqueidad, la junta puede, en ciertos casos, tener funciones secundarias de ensamblaje y conducción eléctrica. Para ciertas arquitecturas de apilamientos, puede disponerse una pieza de cerámica, llamada soporte de celda, entre las celdas y los interconectores; y las juntas estancas al gas son entonces igualmente necesarias con esta pieza de soporte de celda.

Se estudian actualmente varias soluciones de estanqueidad, a saber: los cementos o adhesivos cerámicos, las juntas de vidrio o vitrocerámicas, las juntas metálicas por compresión, las juntas de mica por compresión, las juntas soldadas y soluciones mixtas que recurren a varias de estas técnicas.

Estas juntas deben permitir asegurar las estanqueidades entre la cámara catódica y el exterior, entre la cámara anódica y el exterior y entre las dos cámaras, y evitar así las fugas de gas entre las dos cámaras y hacia el exterior.

Como ya se ha precisado anteriormente, interesan más particularmente en la presente memoria las juntas de vidrio.

Los vidrios utilizados para estas juntas pueden ser de vidrio simple, de vidrio cristizable también llamado vitrocerámica o también de una mezcla de estos dos vidrios, o también de vidrio simple al que se añaden partículas cerámicas.

La mayoría de los vidrios utilizados para estas juntas se encuentran generalmente en forma sólida a la temperatura de utilización, a saber generalmente entre 600°C y 1000°C , especialmente entre 700°C y 900°C , por ejemplo 850°C . Estas juntas se califican como juntas "duras" y presentan generalmente una viscosidad superior a 109 Pa.s a 850°C .

El requisito principal que respetar en esta situación es formular una junta que posea un coeficiente de dilatación/expansión térmica "CET" o ("Thermal expansion coefficient" o "TEC" en inglés), adaptado a los demás elementos de la junta, especialmente a las piezas de cerámica y metálicas.

En lo referente a los vidrios simples, se estudian composiciones de $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el documento [1], se describen composiciones de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en el documento [2] y en el documento [3], y finalmente se mencionan composiciones de $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en el documento [4], pero es difícil conseguir con estas composiciones CET adaptados a las juntas.

Los vidrios vitrocerámicos se presentan, a su vez, de manera general como más resistentes química y mecánicamente gracias al control de la cristalización del vidrio con la ayuda de agentes nucleantes y de tratamientos térmicos particulares.

Los parámetros para dominar en estos vidrios vitrocerámicos son la formulación del vidrio y los ciclos térmicos para llegar a formar la fase o fases cristalinas que posean las propiedades buscadas.

Así, se describen actualmente composiciones de vidrios vitrocerámicos de tipo LAS ($\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) en el documento [4], se estudian composiciones de tipo BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) en los documentos [2] y [6], se mencionan

composiciones de tipo BCAS (aluminosilicato de bario y calcio) en los documentos [7] y [8], y finalmente son objeto del documento [9] las composiciones de $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

5 Sin embargo, la puesta a punto de formulaciones y tratamientos térmicos para vidrios vitrocerámicos sigue siendo delicada puesto que el material de junta evoluciona con el tiempo, con la modificación de las fases cristalinas y por el hecho de la creación de interfases entre los materiales de contacto. El desarrollo industrial de este tipo de vidrios vitrocerámicos sigue siendo por tanto complejo.

10 Finalmente, la adición de partículas cerámicas de diferentes tamaños y formas a vidrios simples permite controlar y ajustar la viscosidad y el CET del material de sellado [10, 11]. El punto más delicado reside en la presencia de fase vítrea en gran cantidad, que puede plantear problemas de corrosión o de evaporación a alta temperatura.

15 Además de las juntas "duras" descritas anteriormente que se presentan en forma sólida a la temperatura de funcionamiento, se divulgan en el documento [5] composiciones de $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que permiten obtener un estado fluido del vidrio a las temperaturas de funcionamiento. Estas composiciones permiten adaptarse a las grandes diferencias de CET, pero las formulaciones desarrolladas en este documento no se muestran suficientemente resistentes desde un punto de vista mecánico, precisamente a causa de esta fluidez demasiado alta del vidrio, para poder mantener la estanqueidad frente a las diferencias de presión impuestas.

20 El documento [12] describe una celda de sodio-azufre que comprende un tubo de electrolito sólido, un anillo aislante que aísla eléctricamente un compartimento de electrodo positivo de un compartimento de electrodo negativo y un intervalo de 100 a 500 μm entre el tubo de electrolito sólido y el anillo aislante, y una soldadura de vidrio que rellena este intervalo para fijar el anillo aislante al tubo de electrolito.

25 Para realizar el ensamblaje entre el tubo de electrolito sólido y el anillo aislante, se inserta la parte inferior del tubo de electrolito en el anillo aislante, se inserta un anillo de vidrio en el intervalo formado entre el tubo de electrolito sólido y el anillo aislante y después se calienta y se funde el anillo de vidrio en un horno eléctrico.

30 El vidrio de soldadura es un vidrio aluminoborosilicatado, que comprende por ejemplo los 4 ingredientes siguientes en % en peso:

- de 0 a 80% en peso de SiO_2 ;

- de 0 a 30% en peso de Al_2O_3 ;

35 - de 0 a 80% en peso de B_2O_3 ;

- de 0 a 30% en peso de Na_2O .

40 En la Tabla 1 del documento [12], se dan ejemplos de vidrios de soldadura de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. Ha de observarse que las composiciones de los vidrios de la Tabla 1 se expresan en % en peso.

Se observa, además, que la composición E de la Tabla 1 no está normalizada a 100 y que, por ello, es imposible cualquier comparación con esta composición del documento [12].

45 La composición (A) reivindicada difiere de las composiciones de este documento, en particular en lo referente al contenido de B_2O_3 .

50 Además, los vidrios descritos en el documento US-A-5.196.277 [12] son vidrios de soldadura para aplicaciones de estanqueidad a baja temperatura, a diferencia de las composiciones (A) y (B) reivindicadas que se formulan específicamente para aplicaciones de estanqueidad a altas temperaturas y que poseen propiedades, en particular de viscosidad pero igualmente de baja reactividad frente a los materiales de contacto, adaptadas a esta aplicación.

55 Se desprende de lo precedente que no existe actualmente una composición de vidrio que sea satisfactoria para utilización en juntas de estanqueidad para aparatos que funcionen a alta temperatura tales como electrolizadores a alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura.

60 Existe por tanto la necesidad de una composición de vidrio que dé una junta química y mecánicamente resistente, que posea especialmente propiedades mecánicas que le permitan adaptarse a los CET a veces muy diferentes de los materiales para ensamblar.

Existe también la necesidad de una composición de vidrio que no esté sujeta a fenómenos de corrosión o de evaporación a alta temperatura.

65 Existe también la necesidad de dicha composición de vidrio que presente ninguna o pocas interacciones con los materiales para ensamblar.

Existe, además, la necesidad de una composición de vidrio que pueda prepararse de manera fiable, fácil y reproducible sin recurrir especialmente a ciclos térmicos complejos.

- 5 Existe finalmente la necesidad de dicha composición de vidrio en la que todas las propiedades permanezcan estables con el tiempo, en particular en condiciones de alta temperatura.

Exposición de la invención

- 10 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio que responda, entre otras, a las necesidades enumeradas anteriormente.

El objetivo de la presente invención es también proporcionar una composición de vidrio que no presente los inconvenientes, fallos, limitaciones y desventajas de las composiciones de vidrio de la técnica anterior y que resuelva los problemas de las composiciones de la técnica anterior.

Este objetivo, y también otros, se consiguen de acuerdo con la invención mediante una composición de vidrio caracterizada porque se elige del grupo constituido por una composición de vidrio (A) constituida en porcentajes molares por:

20 - 72,3% de SiO₂;

- 7,8% de B₂O₃;

25 - 14% de Na₂O;

- 5,9% de Al₂O₃;

o bien por :

30 - 74,3% de SiO₂;

- 7,8% de B₂O₃;

35 - 12% de Na₂O;

- 5,9% de Al₂O₃;

y por una composición de vidrio (B) constituida en porcentajes molares por:

40 - de 63 a 76% de SiO₂;

- de 5 a 12% de ZrO₂;

45 - de 0 a 12% de B₂O₃;

- de 0 a 2% de La₂O₃;

- de 11 a 14% de Na₂O;

50 - e 3 a 5% de K₂O.

Resulta bien evidente que el total de constituyentes de cada una de las composiciones de vidrio según la invención es igual a 100% en porcentajes molares.

55 Las composiciones de vidrios según la invención pueden definirse como composiciones de vidrio simple, es decir, que comprenden poco o nada de fase cristalina, o que solo están constituidas por una fase vítrea al término de su elaboración y antes de cualquier (otro) tratamiento térmico, manteniendo una temperatura elevada.

60 Además, generalmente las composiciones de vidrio según la invención comprenden también menos de 50% en peso de fase cristalina, y de preferencia 0% en peso de fase cristalina, después de su mantenimiento a una temperatura de 600 a 1000°C, especialmente de 700°C a 900°C, durante un periodo superior a 1 hora.

65 Dicho de otro modo, las composiciones de vidrio según la invención y las juntas que comprenden estas composiciones siguen siendo igualmente de naturaleza vítrea, es decir, que presentan poca o nada de cristalización del vidrio, después de mantener la junta a temperaturas elevadas tales como las temperaturas de funcionamiento de

electrolizadores o pilas de combustible a alta temperatura, que son generalmente de 600 a 1000°C, especialmente de 700 a 900°C, y por ejemplo de 800 a 850°C, incluso durante largos periodos, que pueden ir por ejemplo hasta 1 mes o 720 horas.

- 5 Las composiciones según la invención pueden definirse así por ser composiciones “no desvitrificantes”, es decir, composiciones que permanecen en su estado esencialmente vítreo inicial incluso después de exposición a temperaturas elevadas.

10 Además, las composiciones según la invención son tales que su viscosidad se sitúa en el intervalo de 10^7 a 10^8 dPa.s en el intervalo de 700°C a 900°C, lo que permite al vidrio estar en un estado viscoplástico que confiere a la junta, por una parte, cierta flexibilidad para poderse adaptarse a los coeficientes de dilatación térmica de los diferentes materiales con los que está en contacto, y por otra parte una rigidez satisfactoria para poder soportar las diferencias de presión impuestas entre los diferentes compartimentos. Sorprendentemente, las composiciones de vidrio según la invención aseguran así un equilibrio óptimo entre flexibilidad y rigidez.

15 Además, las composiciones según la invención presentan igualmente un bajo nivel de interacción entre los materiales con los que se encuentra en contacto, tanto se trate de cerámicas tales como cerámicas de tipo “YSZ” o “MACOR®”, de metales y aleaciones tales como aceros de alto contenido en cromo (Crofer®), aleaciones de níquel de alto contenido en cromo (Haynes® 230) o también electrolitos tales como el electrolito de tipo LSM o también cerametales tales como cerametal de Ni.

20 Las excelentes propiedades de las composiciones según la invención son muy estables a lo largo del tiempo, durante periodos que pueden alcanzar hasta un mes, a alta temperatura, por ejemplo de 600 a 1000°C, y especialmente de 700 a 900°C.

25 Las composiciones según la invención no se describen en la técnica anterior tal como se representa por los documentos citados anteriormente, no presentan los fallos e inconvenientes de las composiciones de la técnica anterior y aportan una solución a los problemas de las composiciones de la técnica anterior.

30 La temperatura de transición vítrea de las composiciones según la invención es generalmente inferior a las temperaturas de funcionamiento preferidas de los electrolizadores o pilas de combustible a alta temperatura, que son generalmente de 700 a 900°C, y por ejemplo de 800 a 850°C.

35 Así, las temperaturas de transición vítrea de las composiciones (A) son generalmente de 850 a 620°C, mientras que las temperaturas de transición vítrea de las composiciones (B) son generalmente de 600 a 800°C.

Ventajosamente, la composición “B” está constituida en porcentajes molares por:

- 40 - 66% de SiO₂;
 - 5,1% de B₂O₃;
 - 13,4% de Na₂O;
 45 - 4,4% de K₂O;
 - 10,1% de ZrO₂;
 - 1% de La₂O₃.

50 o bien por:

- 74,9% de SiO₂;
 55 - 12,9% de Na₂O;
 - 4,2% de K₂O;
 - 7% de ZrO₂;
 60 - 1% de La₂O₃.

La composición de vidrio según la invención puede presentarse en forma de un polvo o bien en forma de un bloque macizo.

65 La invención se refiere además a un procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas, en el que se realizan las

etapas sucesivas siguientes:

- se ponen en contacto las piezas con una composición de vidrio según la invención, tal como se define anteriormente;

5 - se calienta el conjunto formado por las piezas y la composición de vidrio a una temperatura suficiente para fundir la composición de vidrio con el fin de formar una junta entre las piezas;

- se enfría el ensamblaje formado por las piezas y la junta.

10 Según un primer modo de realización, la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición de vidrio se realiza formando un polvo de la composición de vidrio, poniendo en suspensión este polvo en un ligante orgánico de forma que se obtenga una suspensión o pasta y recubriendo al menos una superficie de las piezas para ensamblar con la suspensión o pasta obtenida.

15 Según un segundo modo de realización, la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición de vidrio se realiza preparando una pieza de vidrio que tiene la forma de la junta para formar y colocando después esta pieza entre las superficies de las piezas para ensamblar.

20 Ventajosamente, dicha pieza de vidrio puede prepararse compactando y después sinterizando un polvo la composición de vidrio en un molde de acuerdo con la forma de la pieza de vidrio.

O bien, dicha pieza de vidrio puede ser un bloque de vidrio macizo preparado mediante colada directa de la composición de vidrio fundida en un molde de acuerdo con la forma de la pieza de vidrio.

25 Al operar según este segundo modo de realización de la puesta en contacto, en particular cuando dicha pieza de vidrio es un bloque de vidrio macizo, se revela que la cristalización en el interior de la junta era casi inexistente y que la junta conservaba sus características vítreas a lo largo del funcionamiento.

30 Ventajosamente, las piezas para ensamblar pueden ser de un material elegido entre metales, aleaciones metálicas, cerámicas y materiales compuestos que comprenden varios de entre los materiales anteriormente citados.

Ventajosamente, las al menos dos piezas para ensamblar pueden ser de materiales diferentes.

35 Ventajosamente, las al menos dos piezas para ensamblar pueden ser piezas de un electrolizador a alta temperatura EHT o de una pila de combustible a alta temperatura SOFC.

La invención se refiere además a una junta susceptible de obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

40 La invención trata igualmente de un ensamblaje susceptible de obtenerse mediante el procedimiento descrito precedentemente.

45 La invención se refiere finalmente a un electrolizador a alta temperatura o a una pila de combustible a alta temperatura que comprende dicho ensamblaje.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción detallada siguiente, dada a modo ilustrativo y no limitante, con relación a los dibujos adjuntos, en los que:

50 Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una celda elemental de un electrolizador a alta temperatura ("EHT");

55 - la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de un reactor elemental o módulo elemental de un electrolizador a alta temperatura ("EHT");

- la figura 3 es una vista esquemática en sección vertical de un electrolizador a alta temperatura clásico que comprende un apilamiento de módulos elementales;

60 - la figura 4 es una vista esquemática en sección vertical de un módulo elemental de un electrolizador a alta temperatura clásico que muestra las juntas estancas entre la celda y los interconectores inferior y superior;

65 - la figura 5 es una gráfica que da la viscosidad en función de la temperatura de dos composiciones de vidrio (A) según la invención designadas "JV36" (puntos ●, curva A) y "JV38" (puntos ▲, curva B), y de dos composiciones de vidrio (B) según la invención designadas "VsC33" (puntos ◀, curva C) y "VsC34" (puntos ▶, curva D).

ES 2 415 861 T3

Los vidrios "JV36", "JV38", "VsC33" y "VsC34" tienen las composiciones siguientes en porcentajes molares:

"JV36":

- 5 - 72,3% de SiO₂;
- 7,8% de B₂O₃;
- 10 - 14% de Na₂O;
- 5,9% de Al₂O₃.

"JV38":

- 15 - 74,3% de SiO₂;
- 7,8% de B₂O₃;
- 20 - 12% de Na₂O;
- 5,9% de Al₂O₃.

"VsC33":

- 25 - 74,9% de SiO₂;
- 12,9% de Na₂O;
- 30 - 4,2% de K₂O;
- 7% de ZrO₂;
- 1% de La₂O₃.

"VsC34":

- 35 - 66% de SiO₂;
- 40 - 5,1% de B₂O₃;
- 13,4% de Na₂O;
- 4,4% de K₂O;
- 45 - 10,1% de ZrO₂;
- 1% de La₂O₃.

50 En esta gráfica, se representa igualmente la viscosidad en función de la temperatura de un vidrio comercial Schott® 8422 (puntos ■, curva E) que presenta la composición siguiente en porcentajes molares:

- 69,8% de SiO₂;
- 55 - 7,8% de B₂O₃;
- 12,0% de Na₂O;
- 4,1% de K₂O;
- 60 - 0,4% de CaO;
- 0,2% de BaO.

65 En las ordenadas, se representa el log η (dPa.s) y en las abscisas se representa la temperatura T (en °C).

- La figura 6 presenta fotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interfase por una parte entre dos composiciones de vidrio (A) según la invención, designadas "JV36" y "JV38", y un vidrio comercial Schott® 8422, y por otra parte materiales de un electrolizador, después de un ensayo en atmósfera oxidante a la temperatura de funcionamiento (800°C).

5 • La figura 6A es una fotografía tomada con MEB de la interfase entre el vidrio "JV36" según la invención y la cerámica YSZ después de 100 horas de funcionamiento a 800°C. En la figura 6A, la escala superior derecha representa 1 µm.

10 • Las figuras 6B y 6C son fotografías tomadas con MEB de la interfase entre el vidrio "JV38" según la invención y CROFER®, después de respectivamente 100 horas y 720 horas de funcionamiento a 800°C. En la figura 6C, la escala representa 10 µm.

15 • Las figuras 6D y 6E son fotografías tomadas con MEB de la interfase entre el vidrio Schott® 8422 y CROFER®, después de respectivamente 100 horas y 720 horas de funcionamiento a 800°C. En la figura 6D, la escala superior izquierda representa 1 µm y en la figura 6E la escala representa 10 µm.

20 • La figura 6F es una fotografía tomada con MEB de la interfase entre el vidrio "JV36" según la invención y un cerametal de Ni que es un electrolito.

- La figura 7 es una vista esquemática del montaje de presurización para realizar ensayos de estanqueidad en vidrios según la invención y el vidrio Schott® 8422.

25 - La figura 8 es una vista esquemática que muestra el detalle de las localizaciones de las juntas en el montaje de presurización de la figura 7.

- La figura 9 es una vista esquemática en sección vertical del conjunto de montaje utilizado para realizar ensayos de estanqueidad en vidrios según la invención y el vidrio Schott® 8422.

30 - La figura 10 es una gráfica que representa el registro de las caídas de presión en un ensayo de anillo partido realizado en los montajes de las figuras 7, 8 y 9.

En abscisas se representa el tiempo (horas) y en ordenadas se indica la temperatura (a la izquierda en °C) y la presión (a la derecha en bares).

35 La curva B representa la presión (en bares), representando las rectas B y C respectivamente la temperatura ambiente (en °C) y la temperatura de montaje (en °C).

40 - La figura 11 presenta fotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido de una junta preparada con una barbotina del vidrio "JV38" según la invención, después de un tratamiento térmico a 800°C durante un periodo de 100 horas (Figura 11A) o durante un periodo de 1 mes (Figura 11B).

45 - La figura 12 es una fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido de una junta de forma maciza preparada mediante colada directa a partir de un bloque de vidrio "JV38" según la invención, después de un tratamiento térmico a 800°C durante un mes.

50 - La figura 13 es una gráfica que presenta los diagramas de DRX de una junta preparada a partir de una barbotina de vidrio "JV38" según la invención, tratada a 800°C durante 100 horas (curva A), o tratada a 800°C durante un mes (curva D); del vidrio "JV38" bruto inicial (curva B); de una junta de forma maciza preparada mediante colada directa a partir de un bloque de vidrio "JV38" según la invención, tratado a 800°C durante 100 horas (curva C) o tratado a 800°C durante un mes (curva E).

En abscisas, se representa 2Θ y en ordenadas se representa el número de cuentas.

55 - La figura 14 es un esquema que muestra el protocolo de conformación de una junta por colada directa en una preforma de un cuello de junta.

60 • La figura 14A ilustra la operación de colada y la figura 14B es una vista desde abajo de la preforma de cuello de junta.

Exposición detallada de modos de realización particulares

La primera etapa del procedimiento según la invención consiste, generalmente en primer lugar, en preparar o elaborar una composición de vidrio.

65

5 La composición de vidrio según la invención está constituida por sílice (SiO_2), anhídrido bórico (B_2O_3), alúmina (Al_2O_3) y Na_2O (composición de vidrio A), o bien por sílice (SiO_2), óxido de circonio (ZrO_2), anhídrido bórico (B_2O_3), óxido de lantano (La_2O_3), Na_2O y K_2O (composición de vidrio B). Las proporciones molares y las proporciones molares preferidas de cada uno de los constituyentes en estas composiciones A y B se han mencionado anteriormente.

10 La composición de vidrio según la invención es, según un primer modo de realización, una composición en polvo que puede prepararse sintetizando, en primer lugar, a partir de diferentes óxidos puros y/o compuestos constituidos por varios de estos óxidos, un vidrio que contiene estos óxidos.

Es un ejemplo de dicho compuesto constituido por varios óxidos la mullita, que es el compuesto $3 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$.

15 Estos óxidos puros o compuestos están generalmente en forma de polvos. Se pesan respetando las proporciones deseadas en la composición de vidrio final que se desee obtener, y después se mezclan y trituran en cualquier aparato adecuado tal como un mortero.

20 La mezcla de polvos triturados se introduce a continuación en un crisol, generalmente de platino, y se funden los diferentes constituyentes de la mezcla de polvos sometiendo, por ejemplo, a una etapa de 2 horas al aire a 1500 o 1600°C según la composición del vidrio. Después de enfriar, se obtiene un vidrio homogéneo cuya temperatura de transición vítrea varía generalmente entre 540 y 680°C según su composición.

25 Se recupera el vidrio obtenido y después se tritura en un mortero o cualquier otro dispositivo adecuado para obtener un polvo de granulometría adecuada cuyos granos tengan una dimensión, por ejemplo un diámetro, por ejemplo de 5 a 250 μm , de preferencia de 10 a 100 μm , especialmente de 63 μm .

30 El vidrio triturado se mezcla a continuación de manera clásica con un cemento o ligante orgánico líquido, generalmente viscoso y adhesivo a la vez, con el fin de obtener una pasta de vidrio denominada "barbotina" que permite una dispersión homogénea sobre las superficies de los sustratos para ensamblar, entre los que debe realizarse una junta estanca.

Dicho de otro modo, la mezcla de vidrio y ligante tiene generalmente la consistencia de una pasta maleable fácil de distribuir en los cuellos a menudo estrechos donde deben alojarse las juntas.

35 El ligante comprende generalmente uno o varios compuestos ligantes tales como terpineol o polivinilbutiral y uno o varios disolventes tales como etanol.

40 La suspensión o pasta de composición de vidrio descrita anteriormente se extiende, recubre o aplica, de preferencia de forma homogénea, sobre la superficie de al menos una de las piezas para ensamblar y después se ponen en contacto las superficies de las dos piezas para ensamblar. Esta configuración de soldadura se llama "configuración intercalada" puesto que la pasta de la composición de soldadura se dispone directamente entre las superficies de las piezas para ensamblar.

45 La cantidad de pasta o suspensión de composición de soldadura para emplear en esta configuración es generalmente del orden de 0,1 a 0,4 cm^3 de pasta por cm^2 .

50 O bien, se aproximan las superficies de las piezas para ensamblar de forma que se deje un intervalo generalmente de 1 a 500 μm que se llenará por efecto de la capilaridad por la composición de soldadura, disponiéndose esta última cerca del intervalo para llenar, en un espacio o depósito reservado con ese fin, pudiendo tener dicho depósito dimensiones milimétricas de acuerdo con los conocimientos del experto en la materia de este campo.

55 Esta configuración de soldadura se llama "configuración capilar". Con las composiciones de soldadura según la invención, es posible realizar dicha soldadura capilar, a saber una infiltración de la soldadura en la junta de soldadura, sin disponer directamente la composición de soldadura entre las piezas para ensamblar como en el caso de la "configuración intercalada".

La cantidad de pasta o suspensión de composición de soldadura para emplear en esta configuración capilar es generalmente del mismo orden que la indicada anteriormente.

60 O bien, el polvo de vidrio obtenido como se describe anteriormente puede compactarse y después sinterizarse en un molde o preforma, por ejemplo de grafito, de forma adaptada correspondiente a la forma de la junta que se desee obtener. Este molde o esta preforma puede incluir, por ejemplo, una ranura o cuello cuya forma es la del cuello en el que la junta deberá adaptarse. Se obtiene así una pieza de vidrio sinterizado que se retira del molde y que se dispone a continuación entre las piezas para ensamblar.

65 La composición de vidrio según la invención puede presentarse en forma no de un polvo sino de un bloque macizo.

Se precisa que un polvo está generalmente constituido por partículas discretas cuya dimensión, por ejemplo el diámetro medio, puede ir de 5 a 250 μm , mientras que un bloque macizo tiene generalmente un tamaño definido por su mayor dimensión de 1 a 50 cm.

5 Se puede fundir este bloque macizo y colar el vidrio fundido directamente en un molde o preforma, por ejemplo de grafito, de forma adaptada correspondiente a la forma de la junta que se desee obtener. Este molde o esta preforma puede incluir, por ejemplo, una ranura o cuello cuya forma es la del cuello en el que la junta deberá adaptarse. Se obtiene así una pieza de vidrio en forma de un bloque de vidrio macizo que se retira del molde y que se dispone a continuación entre las piezas para ensamblar.

10 La preparación o conformación de una junta de forma maciza, a saber en forma de un bloque de vidrio bruto de colada, se describe en la Figura 14.

15 Se vierte directamente (143) un vidrio fundido (141) que tiene una composición según la invención y está contenido en un crisol (142) en una preforma de cuello de junta (144) de grafito (Figura 14A).

La figura 14B es una vista desde abajo de la preforma mostrada en perspectiva en la figura 14A. El cuello de junta presentado es circular, pero podrían considerarse otras formas.

20 Los modos de realización en los que se disponen entre las piezas para ensamblar una pieza de vidrio preparada a partir de vidrio compactado sinterizado o bien una pieza de vidrio macizo bruto de colada son particularmente ventajosos, puesto que permiten limitar el fenómeno de cristalización favorecido por el empleo de juntas preparadas a partir de polvos y que se produce con el mantenimiento de esta junta a temperaturas elevadas, por ejemplo de 700 a 900°C, y por tanto conservar la naturaleza esencialmente vítrea de la junta a estas temperaturas elevadas.

25 La segunda etapa del procedimiento según la invención consiste generalmente en realizar el ensamblaje propiamente dicho.

30 Antes del ensamblaje, y generalmente antes del recubrimiento de las superficies para ensamblar con una pasta de composición de vidrio, o bien antes de la disposición de una pieza de vidrio compactado sinterizado o de vidrio macizo, generalmente se desengrasan las dos (o más) superficies de las piezas para ensamblar con un disolvente orgánico, por ejemplo, de tipo cetona, éster, éter, alcohol o una mezcla de estos, y después se secan.

35 Las piezas para ensamblar están generalmente en número de dos, pero pueden ensamblarse también simultáneamente un mayor número de piezas que puede ir hasta 100.

Según la invención, es posible ensamblar, cada vez con excelentes resultados, piezas de geometría y forma compleja y/o de gran tamaño.

40 Las dos piezas o más para ensamblar pueden ser del mismo material, o bien pueden ser de materiales diferentes. Esta es una de las ventajas de la composición según la invención, que permite el ensamblaje de materiales muy diferentes, especialmente de materiales cuyos coeficientes de dilatación térmica son muy diferentes.

45 Las piezas para ensamblar pueden ser de un material elegido entre metales y aleaciones tales como aceros y aleaciones de níquel, cerametales, cerámicas y materiales compuestos que comprenden varios de estos materiales anteriormente citados.

50 La aplicación privilegiada de las composiciones de vidrio según la invención es en el ensamblaje de diversos elementos constitutivos de un "EHT" o de una "SOFC" y los materiales que pueden ensamblarse mediante el procedimiento según la invención empleando la composición según la invención se elegirán de preferencia entre los materiales que constituyen los diversos elementos de estos aparatos.

55 Así, los materiales preferidos para el cátodo "EHT" (ánodo en modo "SOFC") y el ánodo "EHT" (cátodo en modo "SOFC") son, respectivamente, el cerametal óxido de níquel-óxido de cerio gadoliniado (NiO-CGO) y la manganita de lantano estronciada ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ o LSM).

60 Se trata de materiales utilizados lo más corrientemente hoy en día industrialmente en modo "SOFC", pero pueden considerarse numerosos otros materiales y combinaciones, tales como el cerametal NiO-YSZ , niquelatos ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La/Nd}_2\text{NiO}_4$), cromomanganitas (LaCeSrCrMnO), ferritas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), cobaltitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) o titanatos ($\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2-\delta}$).

Las piezas listas para ensamblar se disponen entonces en un dispositivo de calentamiento tal como un horno o se someten a un calentamiento mediante cualquier otro medio adecuado.

65 El ensamblaje puede realizarse en atmósfera de aire.

Las piezas para ensamblar se someten, por ejemplo en un horno, a un ciclo térmico de calentamiento, generalmente en atmósfera de aire.

5 Así, el conjunto formado por las piezas y la composición de vidrio (pasta, pieza compactada sinterizada o pieza maciza) puede llevarse a la temperatura de soldadura (etapa de soldadura), observando una subida de temperatura de preferencia "lenta", con una o varias pendientes de temperatura desde la temperatura ambiente.

10 Esta subida de temperatura puede hacerse, por ejemplo, con una pendiente de temperatura a razón de 0,5°C por minuto.

La etapa de soldadura se efectúa generalmente a una temperatura correspondiente a un estado de reblandecimiento del vidrio en el que su viscosidad es del orden de 10^5 dPa.s, pero esta temperatura es, de preferencia, una temperatura al menos 300°C superior a la temperatura de transición vítrea.

15 Esta temperatura llamada "de soldadura" es una temperatura suficiente para permitir la formación de la junta con las interfases, es decir, el reblandecimiento de la composición de vidrio fundido sobre las superficies de los materiales constituyentes de la piezas para ensamblar.

20 Según las composiciones, la temperatura de soldadura variará por tanto, por ejemplo, de 850 a 1000°C.

Dicha temperatura de fusión de las composiciones permite, según otra ventaja del procedimiento de la invención, una utilización del ensamblaje, especialmente al aire, por ejemplo hasta a 800°C e incluso hasta a 900°C.

25 La duración de la soldadura, es decir el ciclo térmico de realización del ensamblaje, es generalmente de 1 a 10 horas.

Al final del ciclo de soldadura o, a continuación de la etapa de soldadura, se enfría el ensamblaje hasta la temperatura de utilización, es decir a 700 a 900°C, en razón, por ejemplo de 0,5°C por minuto.

30 Durante el enfriamiento, se solidifica la composición de vidrio y se forma una junta sólida.

Los ensamblajes de piezas que incluyen juntas preparadas mediante el procedimiento según la invención permiten realizar estructuras, aparatos o componentes de formas complejas que tienen temperaturas de utilización elevadas que pueden ir generalmente hasta los 900°C con una gran precisión.

35 En otros términos, el procedimiento según la invención puede aplicarse especialmente a la fabricación de cualquier dispositivo, aparato, estructura o componente que requiera un ensamblaje entre al menos dos sustratos o piezas que garantice a la vez una buena resistencia mecánica y una estanqueidad satisfactoria al nivel de ensamblaje.

40 Estos dispositivos, aparatos, estructuras o componentes pueden responder a las necesidades de diferentes campos, pero el campo preferido en el que se aplica la invención es el de los electrolizadores y pilas de combustible a alta temperatura.

45 La invención se va a describir ahora mediante los ejemplos siguientes dados, ciertamente, a modo ilustrativo y no limitante.

Ejemplos

50 En los ejemplos 1 a 3 siguientes, se determinan las características de dos composiciones de vidrio (A) según la invención que pertenecen a la familia de "SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O" denominadas "JV36" y "JV38", que presentan respectivamente las composiciones en porcentajes molares siguientes:

"JV36":

55 - 72,3% de SiO₂;

- 7,8% de B₂O₃;

- 14% de Na₂O;

60 - 5,9% de Al₂O₃.

"JV38":

65 - 74,3% de SiO₂;

- 7,8 % de B₂O₃;

- 12% de Na₂O;

5 - 5,9% de Al₂O₃;

y eventualmente dos composiciones de vidrio (B) según la invención que pertenecen a la familia de "SiO₂-ZrO₂-B₂O₃-La₂O₃-Na₂O-K₂O" denominadas "VsC33" y "VsC34", que presentan respectivamente las composiciones en porcentajes molares siguientes:

10

"VsC33":

- 74,9% de SiO₂;

15 - 12,9% de Na₂O;

- 4,2% de K₂O;

- 7% de ZrO₂;

20

- 1% de La₂O₃.

"VsC34"

25 - 66% de SiO₂;

- 5,1% de B₂O₃;

- 13,4% de Na₂O;

30

- 4,4% de K₂O;

- 10,1% de ZrO₂;

35 - 1% de La₂O₃.

Y se comparan las características con las del vidrio comercial Schott® 8422, que presenta la composición siguiente en porcentajes molares:

40 - 69,8% de SiO₂;

- 7,8% de B₂O₃;

- 12,0% de Na₂O;

45

- 4,1% de K₂O;

- 0,4% de CaO;

50 - 0,2% de BaO.

Ejemplo 1:

55 En este ejemplo, se realizan medidas de viscosidad para los dos vidrios (A) según la invención descritos anteriormente, denominados "JV36" y "JV38", y para los dos vidrios (B) según la invención descritos a continuación, denominados "VsC33" y "VsC34", y para el vidrio comparativo Schott® 8422.

Estas medidas se han efectuado en dos intervalos de temperatura (550-700°C) y (1000-1500°C), que se han correlacionado con una ley de tipo VFT ($\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$).

60

Se observa en la figura 5, en la que se han representado las fases plástica, viscosa y fundida de los vidrios, que en el intervalo de 700 a 850°C, que constituye un intervalo de funcionamiento utilizado corrientemente en los aparatos tales como los electrolizadores a alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura, los vidrios "JV36" y "JV38" según la invención tienen un comportamiento viscoplástico que confiere a la junta una combinación óptima de

flexibilidad y rigidez.

Este es también el caso de los vidrios VsC33 y VsC34.

- 5 En particular, a 800°C, las viscosidad de los vidrios “JV36” y “JV38” según la invención se sitúa entre 10^7 y 10^8 dPa.s.

Ejemplo 2:

- 10 En este ejemplo, se estudian las interacciones de las composiciones de vidrio según la invención y del vidrio Schott® 8422 con diversos materiales constituyentes de un electrolizador a la temperatura de funcionamiento, a saber 800°C, y durante un periodo de 100 horas en atmósfera oxidante.

15 Se realizan estos ensayos en laboratorio con muestras de materiales representativos del electrolizador, en las que se dispone una pequeña cantidad de pasta de vidrio empleada de la misma manera que para los ensayos sobre prototipos de electrolizadores. Las muestras de vidrio/metall y vidrio/cerámica se tratan al aire en un horno de mufla.

Se observa a continuación la interfase con un microscopio electrónico de barrido (MEB).

- 20 - Estudio de la interacción del vidrio “JV36” con la cerámica “YSZ” durante 100 horas a 800°C en atmósfera oxidante.

La Figura 6A es una fotografía tomada con MEB de la interfase entre el vidrio “JV36” según la invención y la cerámica YSZ después de 100 horas de funcionamiento a 800°C.

- 25 Se comprueba que no se observa en la interfase ninguna fase intermedia.

- Estudio de la interacción del vidrio “JV36” con CROFER® durante respectivamente 100 y 720 horas a 800°C en atmósfera oxidante.

- 30 Las Figuras 6B y 6C son fotografías tomadas con MEB de la interfase entre el vidrio “JV38” según la invención y CROFER®, después de respectivamente 100 y 720 horas de funcionamiento a 800°C.

Se comprueba en las figuras 6B y 6C que los grosores de óxido de cromo formados en la interfase son respectivamente de 0,75 µm (para 100 horas) y de 2 µm (para 720 horas).

- 35 - Estudio de la interacción del vidrio Schott® 8422 con CROFER® durante respectivamente 100 y 720 horas a 800°C en atmósfera oxidante.

- 40 Las figuras 6D y 6E son fotografías tomadas con MEB de la interfase entre el vidrio Schott® 8422 y CROFER®, después de respectivamente 100 y 720 horas de funcionamiento a 800°C.

Se comprueba en estas figuras que los grosores de óxido de cromo formados en la interfase de Schott® 8422/CROFER®, que son respectivamente de 4 µm (para 100 horas) y de 15 µm (para 720 horas), son netamente mayores que los de la interfase de vidrio “JV38” según la invención/CROFER®.

- 45 La figura 6F es una fotografía tomada con MEB de la interfase entre el vidrio “JV36” según la invención y un cerametal de Ni que es un electrolito.

- 50 Esta fotografía muestra que el vidrio según la invención penetra en todas las porosidades de este cerametal de Ni sin ningún deterioro.

Este ejemplo demuestra que las interacciones entre los vidrios según la invención y diversos materiales de electrolizadores a alta temperatura son mucho menores que las interacciones entre el vidrio Schott® y estos mismos materiales.

- 55 Ejemplo 3:

En este ejemplo, se realizan ensayos de estanqueidad mediante la medida de la caída de presión en el vidrio Schott® 8422 y en el vidrio “JV36” según la invención.

- 60 El montaje de presurización utilizado para estas medidas se esquematiza en la figura 7.

El montaje está constituido esencialmente por 3 partes:

- 65 - una solera metálica (71), por ejemplo de acero;

- un disco o solera cerámica (72) que simula la celda;
- una campana metálica (73).

5 Como puede verse en la figura 8, la junta de ensayo es la junta interna (74), depositada en el cuello formado por una parte de la solera metálica y el cospel (75) del disco cerámico. La junta llamada de apoyo (76) permite cerrar herméticamente la parte superior del montaje y la presurización para el ensayo de estanqueidad de la junta interna (74).

10 El montaje de la figura 7 se dispone en un circuito de presurización alimentado por un circuito de argón (77) que comprende válvulas de regulación (78), de purga (79) y de aislamiento (80) y un sensor (81) (véase la figura 9).

El modo operativo del ensayo de estanqueidad es el siguiente:

15 - Disposición de las juntas: se disponen las juntas, en forma de pasta, en los cuellos con la ayuda de una jeringuilla a una altura de aproximadamente 2,5 mm (o sea aproximadamente $0,3 \text{ cm}^3$ de pasta por cm^2 para la junta interna y aproximadamente $0,2 \text{ cm}^3$ de pasta por cm^2 para la junta de apoyo).

20 - Acondicionamiento de las juntas: se aplica un tratamiento térmico preliminar para formar las juntas ($0,5^\circ\text{C}$ por minuto hasta la temperatura de formación $T_{\text{formación}}$ (entre 850 y 1000°C), durante 1 a 10 horas y después vuelve a bajar a $0,5^\circ\text{C}$ por minuto).

25 - Disposición del montaje: disposición de la campana y de las masas sobre la maqueta cuyo peso varía en función del nivel de sobrepresión para ensayar (típicamente entre 60 kg y 150 kg para una presurización de 20 a 300 kPa).

- Termostatación del montaje: aumentada a razón de $0,5^\circ\text{C}$ por minuto hasta la temperatura de ensayo T_{ensayo} (750 a 1000°C).

30 - Presurización del montaje subiendo la presión por etapas de 5 kPa hasta la P_{ensayo} , aislamiento del circuito y medida de la caída de presión con la ayuda del sensor de presión. Mantenimiento de la presión a P_{ensayo} en primer lugar durante una hora y después, si la estanqueidad es buena, durante aproximadamente una semana y registro de la caída de presión (Figura 10).

35 - Enfriamiento hasta la temperatura ambiente a razón de $0,5^\circ\text{C}$ por minuto.

40 En la figura 10 que se refiere al ensayo de anillo partido realizado con el vidrio "JV36", el ensayo de estanqueidad se realiza a la temperatura nominal (T_{montaje}) de 800°C ; el circuito se presuriza por etapas de 5 kPa (5 kPa, 10 kPa, 15 kPa, 20 kPa, 25 kPa y 30 kPa) con vuelta a la P_{atm} entre cada anotación. Se mantiene el circuito a la presión de cada etapa durante 1 hora, durante la cual se mide la caída de presión. Para la última etapa (30 kPa de presión P_{ensayo}) y como se ha precisado anteriormente, se empieza en primer lugar por mantener el circuito durante una hora a esta presión, y después si la estanqueidad es buena, se mantiene a esta presión (P_{ensayo}) durante una semana, durante la cual se mide la caída de presión.

45 Se han medido índices de fuga de $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ a 800°C a 30 kPa de presión y durante 166 horas con la junta de vidrio "JV36" según la invención.

Con la junta de vidrio Schott® 8422, la mejor estanqueidad medida a la misma temperatura es solo de $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, a 15 kPa.

50 Ejemplo 4:

55 En este ejemplo, se comparan las propiedades de juntas de vidrio conformadas de manera clásica a partir de una pasta de vidrio del vidrio "JV38" o de juntas macizas conformadas mediante colada directa del mismo vidrio "JV38" según el protocolo descrito en la figura 14A. Se realizan los ensayos en laboratorio de la misma manera que en el ejemplo 2.

60 Se utiliza el modo de conformación "clásico" de junta de vidrio que consiste en la preparación de una pasta de vidrio llamada "barbotina" compuesta por vidrio triturado a una granulometría variable de 0 a $63 \mu\text{m}$ y una mezcla de diferentes ligantes orgánicos.

Las proporciones máxicas utilizadas son de 12% de terpineol, 6% de polivinilbutiral, 12% de etanol y 70% de polvo de vidrio.

65 Con esta pasta, se realiza el ensamblaje de la manera siguiente: se deposita la pasta de vidrio sobre los sustratos siguientes: acero inoxidable Crofer®, aleación Haynes® 230, cerámicas de tipo YSZ o Macor® y a continuación se calienta el conjunto hasta la temperatura (800 o 900°C) con un gradiente de subida de $0,5^\circ\text{C}$ por minuto, y después

se enfría lentamente a 0,5°C por minuto.

En los ensayos de cientos de horas a 800°C, la junta preparada a partir de la preparación de "pasta" de barbotina del vidrio "JV38" cristaliza poco (Figura 11A), en contraposición después de un mes de mantenimiento a 800°C, la junta desarrolla una fase cristalina de albita ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) de más de un 50% del volumen, que se identifica claramente en la figura 11B. Las propiedades de la junta se modifican entonces completamente.

Para paliar este problema, se conforma la junta de forma maciza según el protocolo descrito en la figura 14A. La junta está constituida por tanto por un bloque de vidrio "JV38" bruto de colada.

Después del tratamiento de esta junta maciza a 800°C durante 1 mes, la cristalización es casi inexistente y la junta mantiene sus características vítreas a lo largo del funcionamiento.

En la figura 12, se comprueba al contrario que la figura 11B la total ausencia de cristales en la junta.

El examen de los diagramas de difracción de rayos X de la figura 13 confirma las observaciones realizadas al microscopio electrónico de barrido.

Se comprueba en particular en la figura 13 que el diagrama de DRX de la junta preparada a partir de una barbotina de vidrio, tratada al menos a 800°C, presenta picos característicos de la cristalización de una fase de $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$. Los diagramas del vidrio bruto inicial y de las juntas constituidas por un bloque de vidrio macizo preparado por colada directa, tratadas 100 horas o 1 mes a 800°C, no presentan dichos picos, lo que muestra que las juntas conservan sus características vítreas iniciales y no cristalizan, siquiera después de un tratamiento prolongado a una temperatura elevada.

Referencias

[1] Zheng R. *et al.*, Journal of Power Sources, 128 (2004), 165-172.

[2] Eichler K. *et al.*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999), 1101-1104.

[3] Loehman R. *et al.*, Brow R. "Engineered Glass Composites for Sealing Solid Oxide Fuel Cells" SECA Core Technology Program Review, 11-13 de mayo de 2004, Boston, EE.UU.

[4] Documento US-A-4.921.738.

[5] Documento WO-A1-96/05626.

[6] Documento US-B1-6.430.966.

[7] Yang Z. *et al.*, Solid State Ionics 160 (2003), 213-225.

[8] Lahl N *et al.*, Journal of Material Sciences, 35 (2000), 3089-3096.

[9] Documento WO-A1-99/54131.

[10] Documento WO-A1-2006/069753.

[11] Documento US-B2-6.828.263.

[12] Documento US-A-5.196.277.

REIVINDICACIONES

1. Composición de vidrio caracterizada porque se elige del grupo constituido por una composición de vidrio (A) constituida en porcentajes molares por:
- 5 - 72,3% de SiO₂;
- 7,8% de B₂O₃;
- 10 - 14% de Na₂O;
- 5,9% de Al₂O₃;
- o bien por :
- 15 - 74,3% de SiO₂;
- 7,8% de B₂O₃;
- 20 - 12% de Na₂O;
- 5,9% de Al₂O₃;
- y una composición de vidrio (B) constituida en porcentajes molares por:
- 25 - de 63 a 76% de SiO₂;
- de 5 a 12% de ZrO₂;
- 30 - de 0 a 12% de B₂O₃;
- de 0 a 2% de La₂O₃;
- de 11 a 14% de Na₂O;
- 35 - de 3 a 5% de K₂O.
2. Composición de vidrio según la reivindicación 1 que está constituida, al término de su elaboración y antes de cualquier tratamiento térmico, solo por una fase vítrea.
- 40
3. Composición de vidrio según la reivindicación 1 que comprende menos de 50% en peso de fase cristalina, y de preferencia, 0% en peso de fase cristalina, después de su mantenimiento a una temperatura de 600 a 1000°C, especialmente de 700 a 900°C, durante un periodo superior a 1 hora.
- 45
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición es una composición viscoplástica y presenta una viscosidad en el intervalo de 10⁷ a 10⁸ dPa.s en el intervalo de 700 a 900°C.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la temperatura de transición vítrea de la composición (A) es de 580 a 620°C, y la temperatura de transición vítrea de la composición (B) es de 600 a 680°C.
- 50
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición "B" está constituida en porcentajes molares por:
- 55 - 66% de SiO₂;
- 5,1% de B₂O₃;
- 13,4% de Na₂O;
- 60 - 4,4% de K₂O;
- 10,1% de ZrO₂;
- 65 - 1% de La₂O₃.

o bien por:

- 74,9% de SiO₂;

5 - 12,9% de Na₂O;

- 4,2% de K₂O;

- 7% de ZrO₂;

10 - 1% de La₂O₃.

7. Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se presenta en forma de un polvo o bien de un bloque macizo.

15 8. Procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:

- se ponen en contacto las piezas con una composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

20 - se calienta el conjunto formado por las piezas y la composición de vidrio a una temperatura suficiente para fundir la composición de vidrio con el fin de formar una junta entre las piezas;

- se enfría el ensamblaje formado por las piezas y la junta.

25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición de vidrio se realiza formando un polvo de la composición de vidrio, poniendo en suspensión este polvo en un ligante orgánico de forma que se obtenga una suspensión o pasta y recubriendo al menos una superficie de las piezas para ensamblar con la suspensión o pasta obtenida.

30 10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición de vidrio se realiza preparando una pieza de vidrio que tiene la forma de la junta para formar y disponiendo después esta pieza entre las superficies de las piezas para ensamblar.

35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha pieza de vidrio se prepara compactando y después sinterizando un polvo de la composición de vidrio en un molde de acuerdo con la forma de la pieza de vidrio.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha pieza de vidrio es un bloque de vidrio macizo preparado por colada directa de la composición de vidrio fundido en un molde de acuerdo con la forma de la pieza de vidrio.

40 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que las piezas para ensamblar son de un material elegido entre metales, aleaciones metálicas, cerámicas y materiales compuestos que comprenden varios de entre los materiales anteriormente citados.

45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que las al menos dos piezas para ensamblar son de materiales diferentes.

50 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que las al menos dos piezas para ensamblar son piezas de un electrolizador a alta temperatura EHT o de una pila de combustible a alta temperatura SOFC.

16. Junta susceptible de obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15.

55 17. Ensamblaje susceptible de obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15.

18. Electrolizador a alta temperatura o pila de combustible a alta temperatura que comprende un ensamblaje según la reivindicación 17.

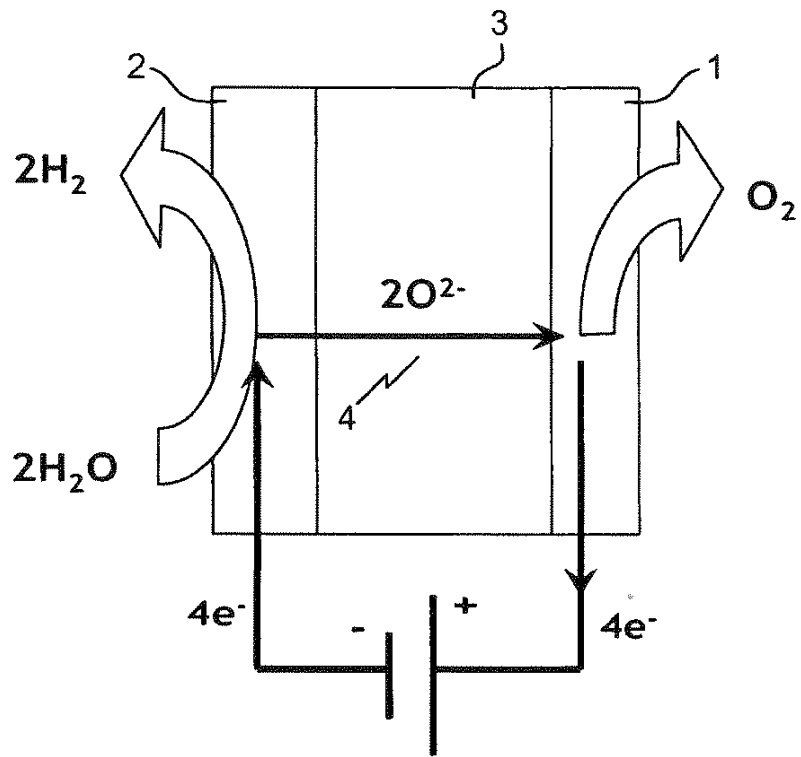


FIG.1

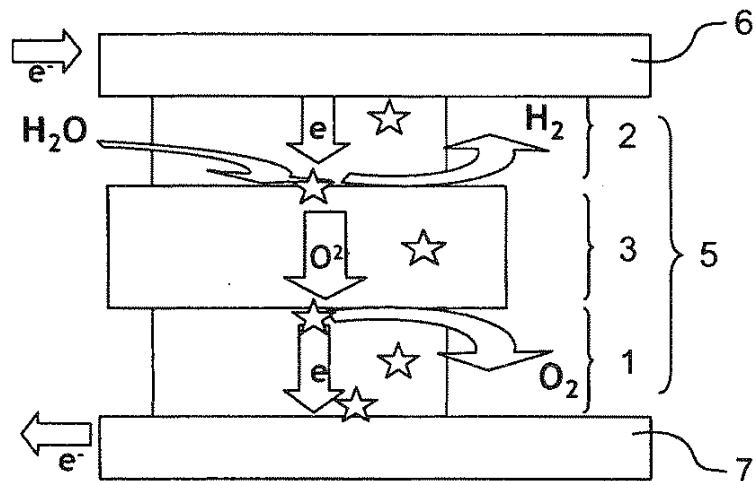


FIG.2

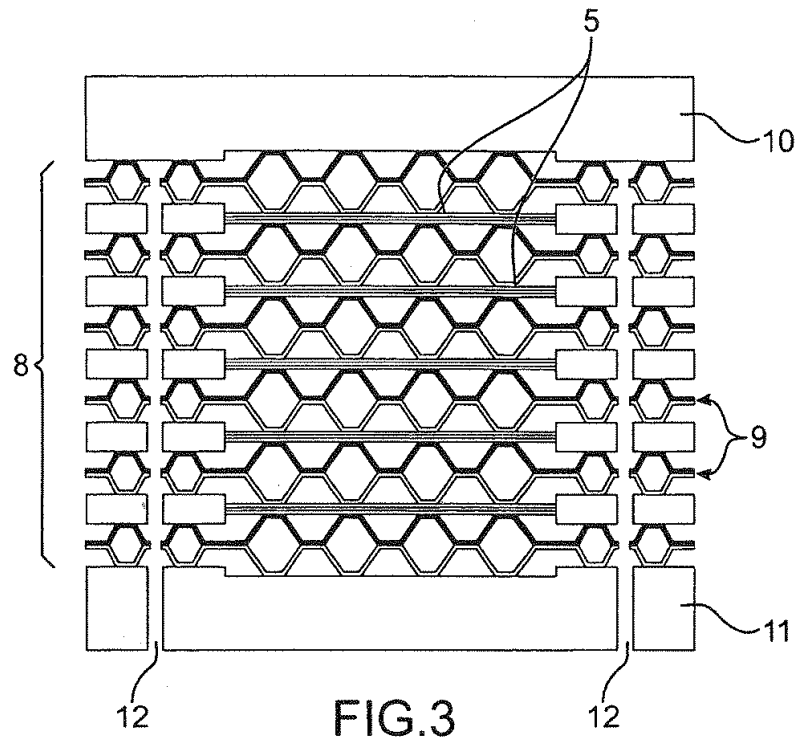


FIG. 3

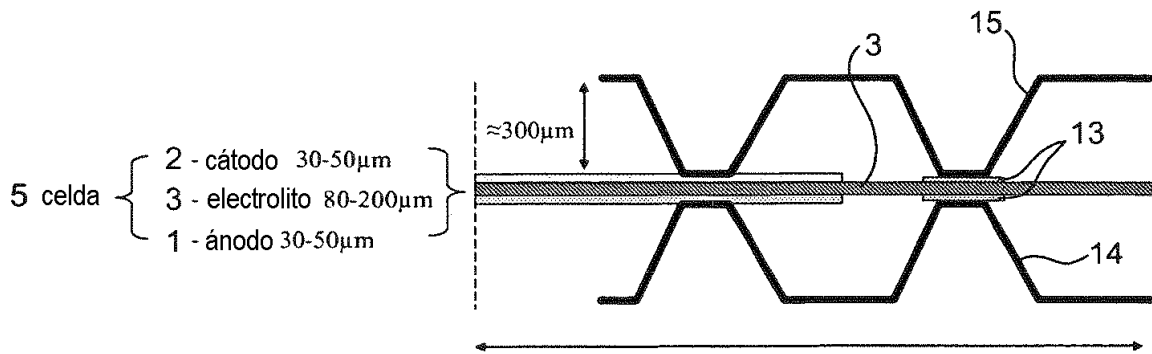


FIG. 4

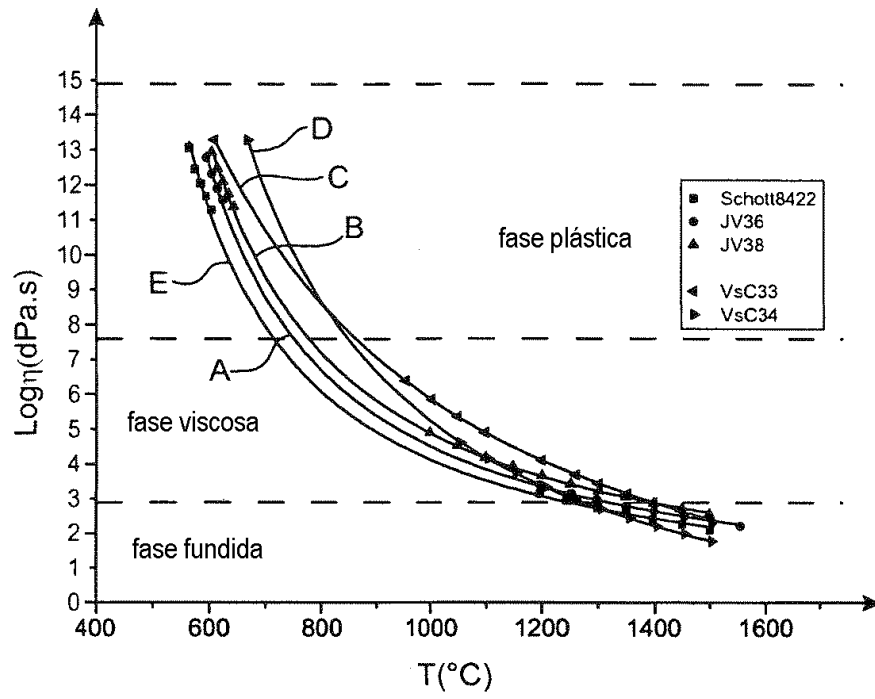


FIG. 5

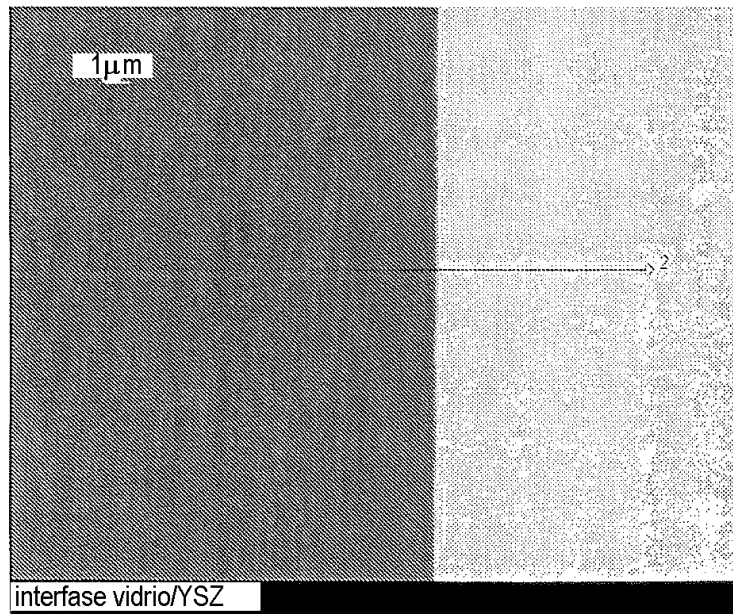


FIG. 6A

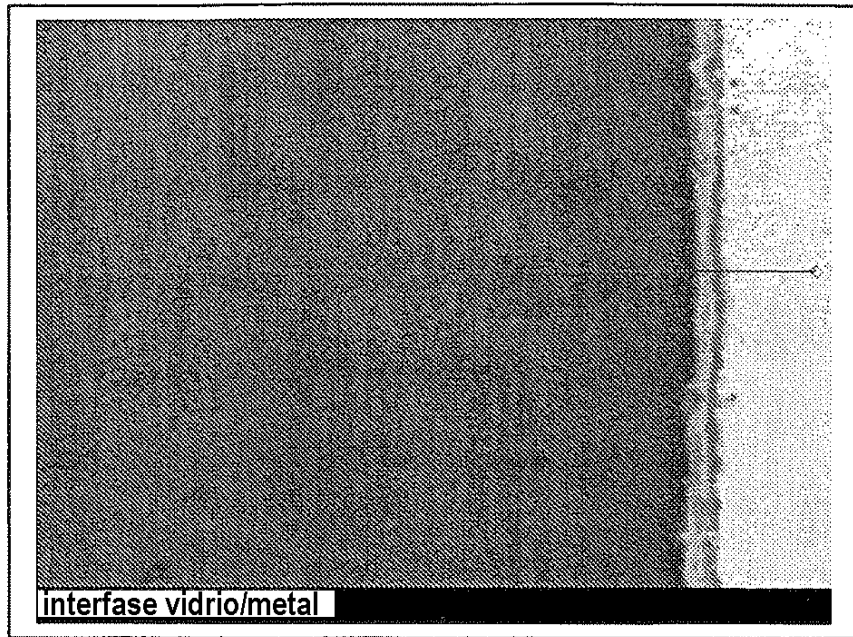


FIG. 6B

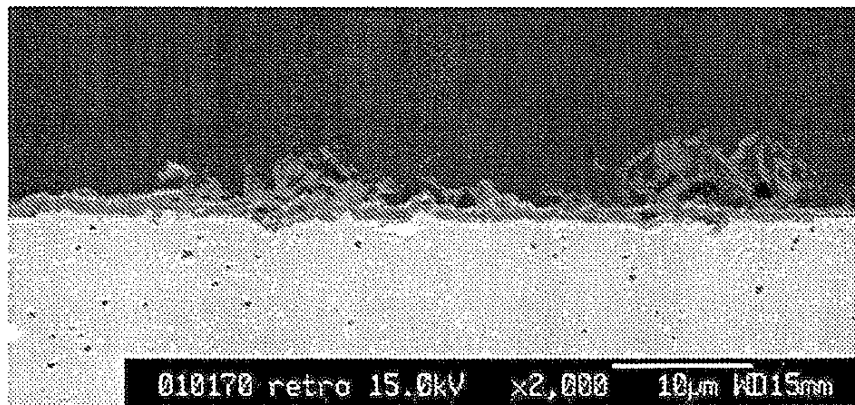


FIG. 6C

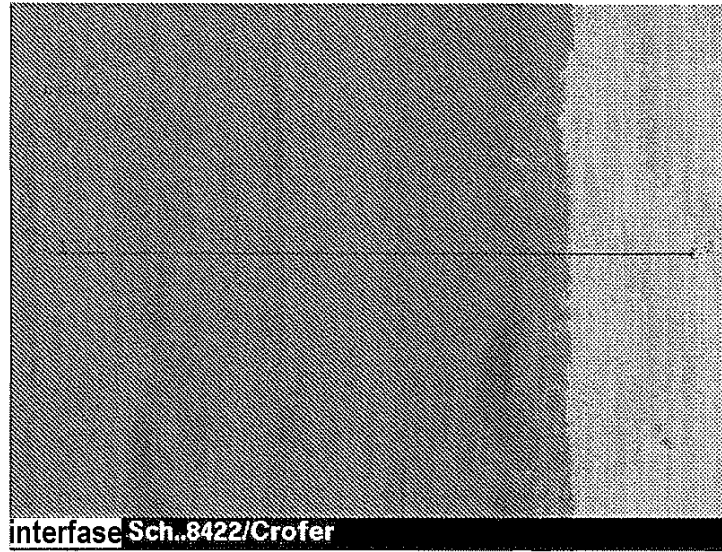


FIG. 6D

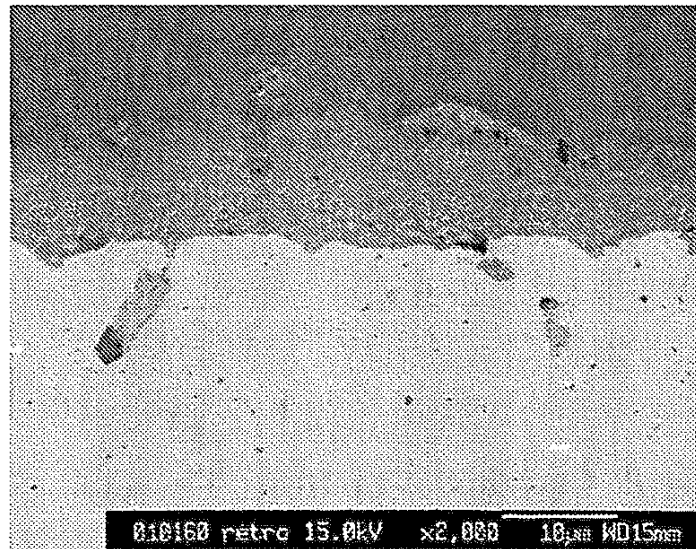


FIG. 6E

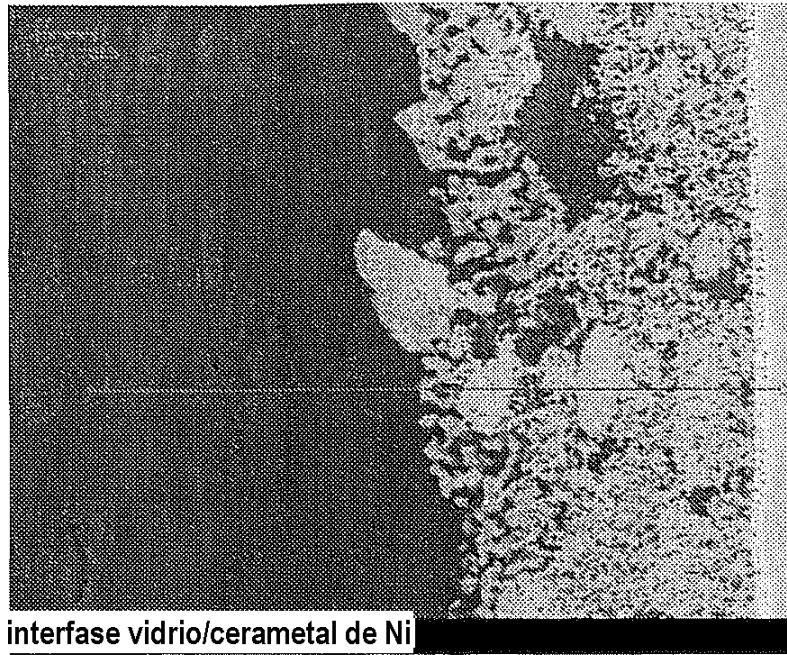


FIG. 6F

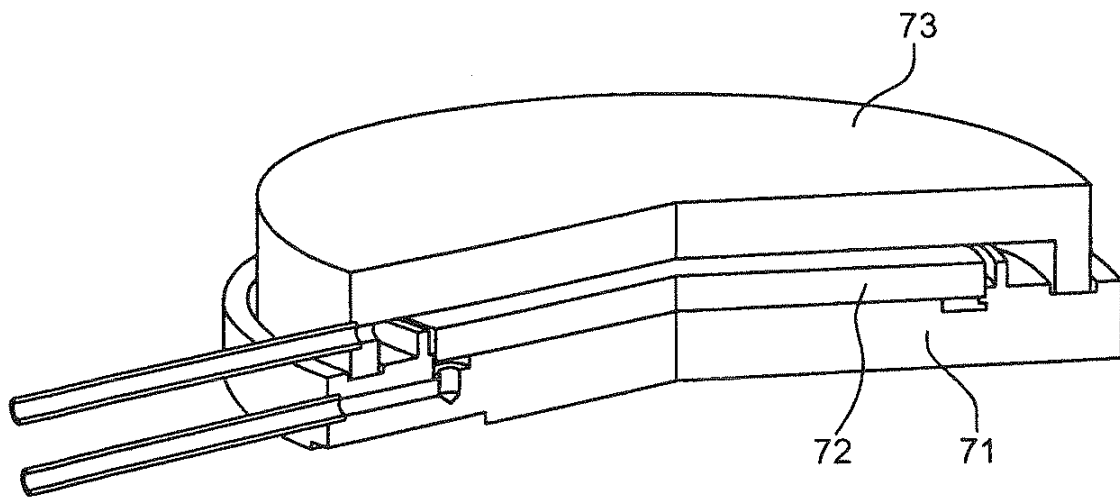
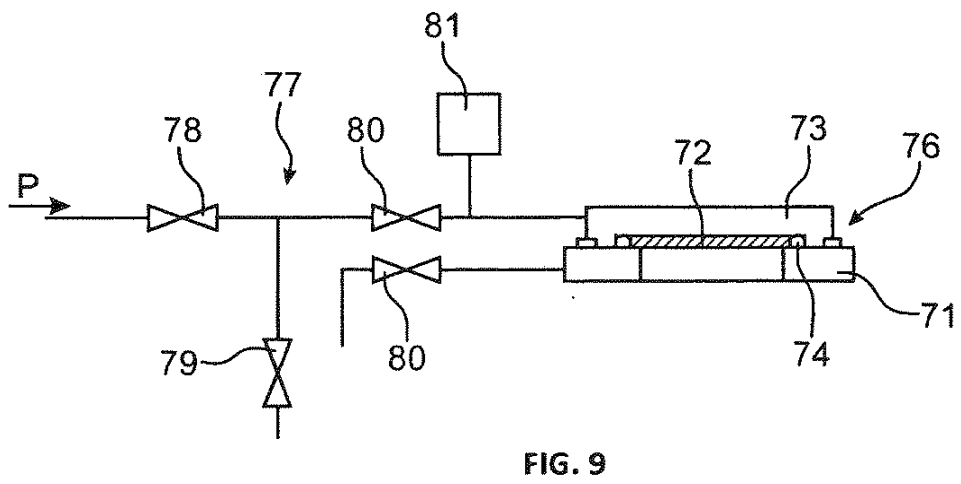
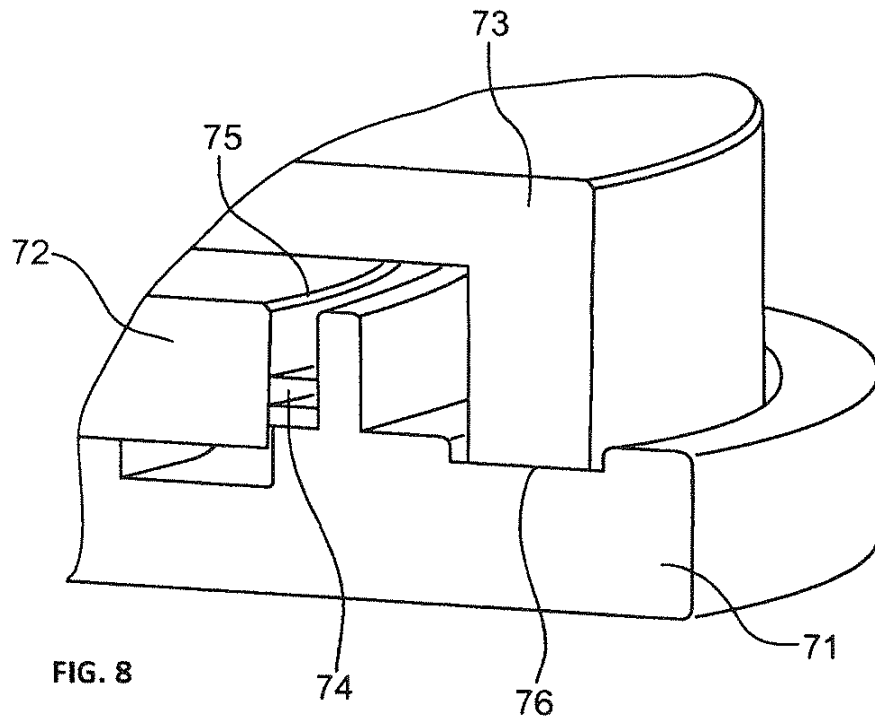


FIG. 7



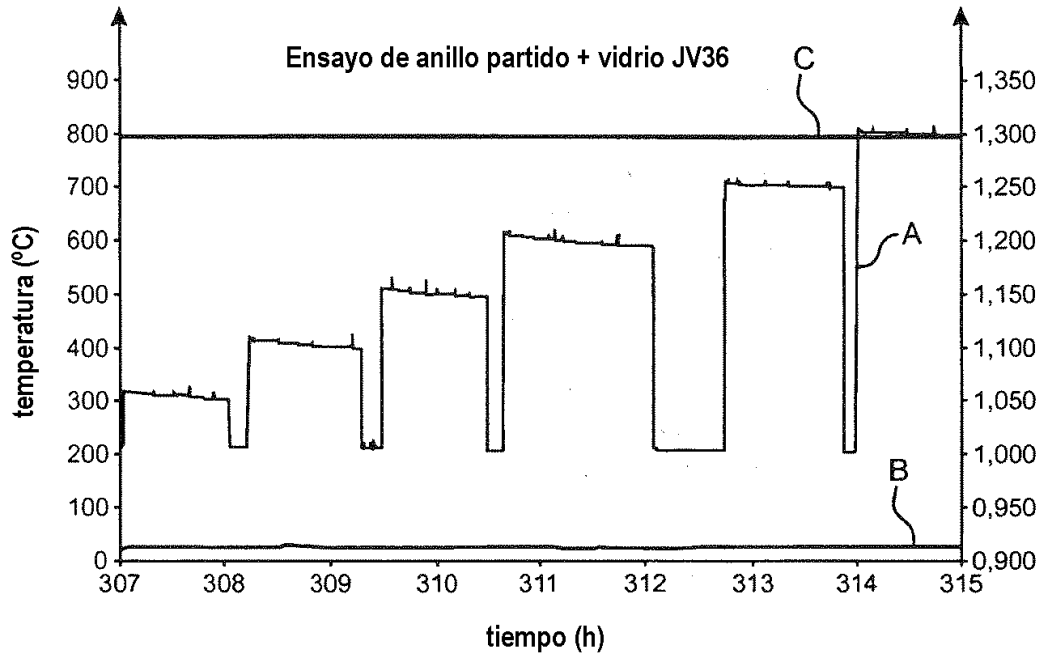


FIG. 10

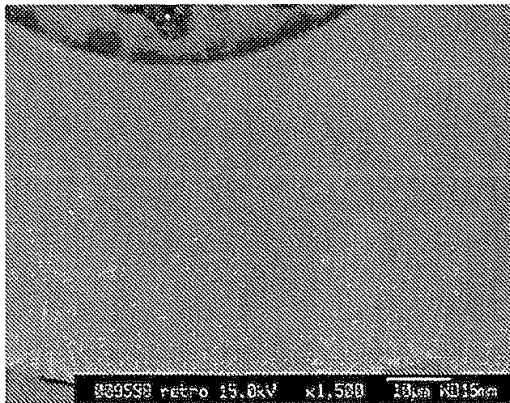


FIG. 11A

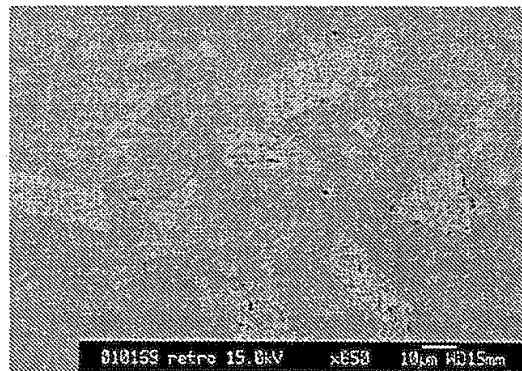


FIG. 11B

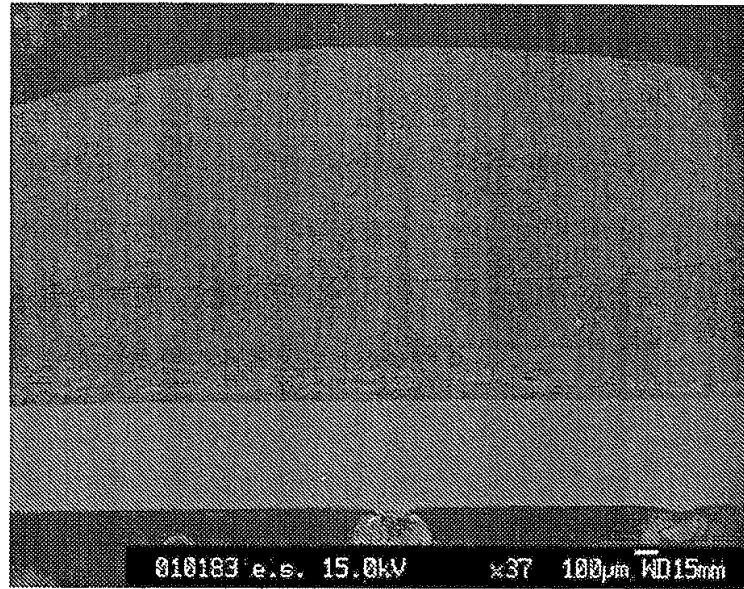


FIG. 12

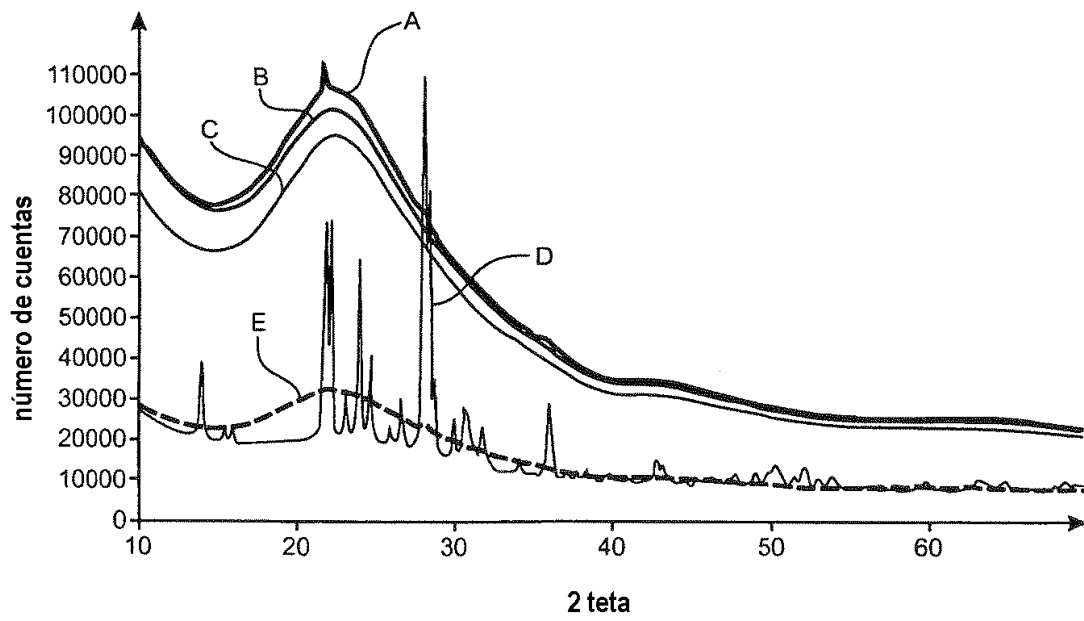


FIG. 13

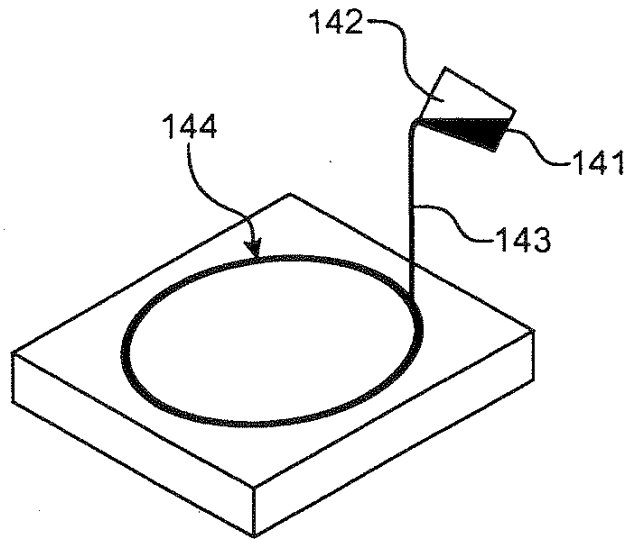


FIG. 14A

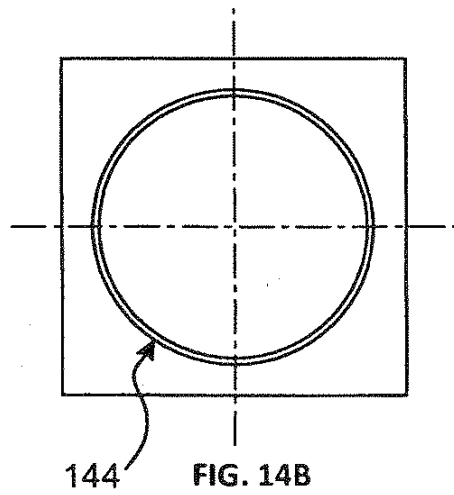


FIG. 14B