

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 744**

51 Int. Cl.:

C03C 29/00	(2006.01)	C03C 3/068	(2006.01)
C03C 8/24	(2006.01)	C03C 3/066	(2006.01)
C03C 10/04	(2006.01)	C03C 8/02	(2006.01)
C03C 10/06	(2006.01)	H01M 8/12	(2006.01)
C04B 37/00	(2006.01)	H01M 8/0215	(2006.01)
C04B 37/02	(2006.01)	H01M 8/0282	(2006.01)
H01M 8/24	(2006.01)		
H01M 8/02	(2006.01)		
C03C 3/062	(2006.01)		
C03C 3/064	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2011 PCT/EP2011/055057**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11121095**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11713230 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2552848**

54 Título: **Composiciones de vidrios vitrocerámicos para juntas de aparatos que funcionen a temperaturas elevadas y procedimiento de montaje que las utiliza**

30 Prioridad:

01.04.2010 FR 1052467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**NONNET, HÉLÈNE;
CONNELLY, ANDREW y
KHEDIM, HICHEM**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 701 744 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 vidrios vitrocerámicos para juntas de aparatos que funcionen a temperaturas elevadas y procedimiento de montaje que las utiliza

5

Campo técnico

La invención se refiere a composiciones de vidrios vitrocerámicos, y más especialmente a composiciones de vidrios vitrocerámicos para juntas de aparatos que funcionen a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 600 a 1000 ° especialmente de 700 a 900 °C.

10

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

15

La invención se refiere, además, a un procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas que aplique dichas composiciones de vidrio. Estas piezas son especialmente piezas que forman parte de un electrolizador de alta temperatura ("EHT" o "HTE", es decir "High-Temperature Electrolyzer" en inglés) o de una pila de combustible de alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés).

20

El campo técnico de la invención se puede definir, por tanto, de una forma general, como el de las juntas de vidrio cuya función es garantizar la estanqueidad entre los diferentes compartimentos de los aparatos en los que se hacen circular fluidos a temperaturas elevadas. Más concretamente, el campo técnico de la invención es el de las juntas de vidrio que garantizan la estanqueidad entre los diferentes compartimentos entre los que se canalizan y se producen los gases dentro de los electrolizadores de altas temperaturas o las pilas de combustible de altas temperaturas, especialmente los que comprenden un apilamiento de celdillas elementales que funcional generalmente entre 600 y 1000 °C, en particular entre 700 °C y 900 °C.

25

Estas juntas generalmente se ponen en contacto con materiales cerámicos y/o metálicos.

30

Estado de la técnica anterior

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

35

Esta reacción se lleva a cabo por vía electroquímica en las celdillas del electrolizador.

Cada celdilla elemental, como se muestra en la figura 1, está constituida por dos electrodos, es decir, un ánodo (1) y un cátodo (2), que tienen intercalado un electrolito sólido, generalmente en forma de membrana (3).

40

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

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

45

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

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

El electrolito (3), colocado entre los dos electrodos, es el punto al que migran los iones O^{2-} (4), bajo el efecto del campo eléctrico creado por la diferencia de potencial impuesto entre el ánodo (1) y el cátodo (2).

50

Un reactor elemental, representado en la figura 2, está compuesto por una celdilla elemental (5) tal como se ha descrito anteriormente, con un ánodo (1), un electrolito (3), y un cátodo (2) y por dos condensadores monopolares o, más exactamente, dos seminterconectores (6, 7) que garantizan las funciones eléctrica, hidráulica y térmica. Este reactor elemental se denomina módulo.

55

Para aumentar los caudales de hidrógeno y de oxígeno producidos, y como se muestra en la figura 3, se apilan varios módulos, quedando las celdillas (5) separadas por interconectores o placas de interconexión bipolares.

60

El conjunto de los módulos (8) se coloca entre dos placas de interconexión superior (10) e inferior (11) que llevan alimentaciones eléctricas y alimentaciones de gases (12). Se habla entonces de apilamientos o de "stack" (figura 3).

65

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

65

- los stacks tubulares, en los que las celdillas son tubos, y

- los stacks planares, en los que las celdillas se fabrican en forma de placas como en la figura 3.

En la arquitectura plana, las celdillas y los interconectores están en contacto en numerosos puntos. La fabricación del apilamiento, del stack, está sometida a tolerancias estrictas en lo que respecta a la planura de las celdillas para evitar presiones de contacto demasiado elevadas y una distribución no homogénea de los esfuerzos, que pueden producir el agrietamiento de las celdillas.

Les juntas de estanqueidad en un apilamiento, stack, tienen por objeto impedir una fuga de hidrógeno desde el cátodo hacia los ánodos cercanos, impedir una fuga de oxígeno desde el ánodo hacia los cátodos cercanos, impedir una fuga de hidrógeno hacia el exterior del apilamiento, stack, y finalmente limitar las fugas de vapor de agua desde los cátodos hacia los ánodos.

En el marco del desarrollo de un apilamiento para electrólisis a alta temperatura ("EHT"), y como se muestra en la figura 4, juntas estancas a gases (13) se colocan de esta forma entre las celdillas (5) de electrólisis planas (esta colocación, esta configuración de las juntas, solamente es un ejemplo entre las numerosas colocaciones y configuraciones de las juntas), compuestas cada una de ellas por una tricapa cerámica ánodo/electrolito/cátodo, y los interconectores o placas de interconexión metálicas (9).

Se debe destacar que las dimensiones en μm proporcionadas en la Figura 4 solamente se proporcionan como un ejemplo.

Más concretamente, una junta se instala, por una parte, entre la superficie inferior de cada celdilla (5) y el semiinterconector superior (14) de la placa de interconexión situada por debajo de la celdilla, y por otra parte entre la superficie superior de cada celdilla y el semiinterconector inferior (15) de la placa de interconexión situada sobre la celdilla (5).

Estas juntas (13) deben presentar por lo general un caudal de fuga en aire inferior a $10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 700 °C y 900 °C bajo un diferencial de presión de 20 a 500 mbar.

Además de esta función de estanqueidad, la junta puede, en algunos casos, tener funciones secundarias de montaje y de conducción eléctrica. En otros casos, especialmente en el caso de EHT, se exigen en su lugar juntas que no sean conductores eléctricos. Para algunas arquitecturas de apilamientos, una pieza de cerámica, denominada soporte de la celdilla, se puede colocar entre las celdillas y los interconectores; y las juntas estancas para gases también deben contar con esta pieza de soporte de la celdilla.

Se debe señalar que la descripción que se ha realizado anteriormente de los apilamientos o stacks así como de la disposición de las juntas solamente se proporciona como ejemplo. Existen numerosas arquitecturas para estos apilamientos, y también existen numerosas configuraciones para las juntas, que los inventores no detallarán en el presente documento por su interés en simplificar.

La presente invención es de aplicación general independientemente de la naturaleza, la geometría, la arquitectura de los apilamientos, y la configuración y la situación de las juntas.

En la actualidad se están estudiando varias soluciones de estanqueidad, es decir: los cementos o adhesivos cerámicos, las juntas de vidrio o vitrocerámicas, las juntas metálicas a compresión, las juntas de mica a compresión, las juntas soldadas y las soluciones mixtas que requieren aplicar varias de estas técnicas.

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

Como se ha indicado más arriba, los inventores se han interesado más especialmente en la presente invención en las juntas de vidrio.

Los vidrios utilizados para dichas juntas pueden ser tanto de vidrio simple, bien en vidrio cristalizante también denominado vitrocerámico, o bien en una mezcla de estos dos vidrios, o bien en vidrio simple al que se han añadido partículas cerámicas.

La mayor parte de los vidrios utilizados en estas juntas se encuentran generalmente en forma sólida a la temperatura de uso, es decir, generalmente entre 600 °C y 1000 °C, especialmente entre 700 °C y 900 °C, por ejemplo 850 °C. Estas juntas se consideran juntas "duras".

La restricción principal que se debe respetar en esta situación es formular una junta que tenga un coeficiente de dilatación/expansión térmica "CET" o ("Thermal Expansion Coefficient" o "TEC" en inglés), adaptado al resto de elementos de la unión, especialmente a las piezas cerámicas y metálicas.

En lo que respecta a los vidrios simples, las composiciones de SiO_2 - CaO - B_2O_3 - Al_2O_3 se estudian en el documento

[1], las composiciones de BaO-Al₂O₃- SiO₂ (BAS) se describen en el documento [2] y en el documento [3], y finalmente las composiciones de Li₂O- Al₂O₃- SiO₂ se mencionan en el documento [4], pero es difícil con estas composiciones conseguir CET adaptadas a las uniones.

5 Los vidrios vitrocerámicos (o más simplemente, las "vitrocerámicas"), por su parte, de manera general, se han presentado como más resistentes química y mecánicamente gracias al control de la cristalización del vidrio mediante agentes nucleantes y tratamientos térmicos concretos.

10 Estos vidrios vitrocerámicos tienen composiciones concretas, que hacen que estos vidrios sean amorfos cuando se funden durante su elaboración, pero que cristalizan a continuación parcial o totalmente después de un tratamiento térmico adecuado.

15 El objetivo buscado es formar fases cristalinas que, de media, proporcionan a la junta un coeficiente de dilatación térmica elevado, para que se pueda adaptar a las dilataciones durante los ciclos térmicos a los que se deben someter los conjuntos de cerámica/junta/metal o metal/junta/metal.

Los parámetros a controlar para estos vidrios vitrocerámicos son la formulación del vidrio y los ciclos térmicos para conseguir formar la fase o fases cristalinas que tengan las propiedades buscadas.

20 Se han descrito ya numerosas composiciones de vidrios vitrocerámicos.

De este modo, las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden SiO₂, BaO, et Al₂O₃, y opcionalmente SrO, CaO, K₂O o B₂O₃ se mencionan en los documentos [6] y [7].

25 Las composiciones de vitrocerámicos con base de SiO₂, BaO, CaO, Al₂O₃, B₂O₃, y opcionalmente La₂O₃ son el objeto del documento [8].

30 Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, La₂O₃, y SrO se describen en el documento [9].

Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de BaO, CaO, Al₂O₃, SiO₂, y opcionalmente ZnO, PbO, B₂O₃ o V₂O₅ se mencionan en el documento [10]. Tales composiciones son las composiciones denominadas de la familia BCAS o de tipo BCAS. [10].

35 Composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de BaO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ son el objeto del documento [11]. Tales composiciones son las composiciones denominadas de la familia BAS, o de tipo BAS.

Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, MgO se describen en el documento [12].

40 Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, BaO, B₂O₃, Al₂O₃, y opcionalmente los óxidos de Ta₂O₅, SrO, CaO, MgO, Y₂O₃, La₂O₃ se mencionan en el documento [13].

45 Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, BaO, ZnO, B₂O₃, MgO se describen en el documento [14].

Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, Al₂O₃, CaO, y opcionalmente los óxidos de SrO, BaO, MgO, ZnO, Nb₂O₅, Ta₂O₅, K₂O, GeO₂, y La₂O₅ se describen en el documento [15].

50 Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, CaO, BaO, Al₂O₃, y opcionalmente el óxido de SrO se mencionan en el documento [16].

Las composiciones de vidrios vitrocerámicos que comprenden los óxidos de SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ son el objeto del documento [17].

55 No obstante, la puesta a punto de las formulaciones y de los tratamiento térmicos para los vidrios vitrocerámicos sigue siendo delicado, ya que el material de unión evoluciona con el tiempo, con la modificación de las fases cristalinas y del hecho de la creación de interfases entre los materiales en contacto. El desarrollo industrial de este tipo de vidrios vitrocerámicos sigue siendo, por tanto, algo complejo.

60 La mayoría de las composiciones de vidrios vitrocerámicos anteriormente mencionadas presentan, por tanto, inconvenientes vinculados en particular al hecho de que interaccionan con los sustratos con los que entran en contacto, lo que produce a continuación degradaciones que reducen el rendimiento de los sistemas tales como las pilas de combustible y los electrolizadores de altas temperaturas donde se aplican estas composiciones.

65 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 [18, 19]. El punto más delicado se encuentra en la presencia de fase vítrea en gran cantidad que puede plantear problemas de corrosión o de evaporación a alta temperatura.

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

De lo anterior se deduce que no existe en la actualidad ninguna composición de vidrio y, más concretamente, una composición de vidrio que pertenezca a la familia de las vitrocerámicas que sea satisfactoria para su uso en juntas de estanqueidad para aparatos que funcionan a temperaturas elevadas tales como los electrolizadores de altas temperaturas o las pilas de combustible a altas temperaturas.

Existe por tanto necesidad de una composición de vidrio, y más especialmente de una composición de vidrio que pertenezca a la familia de las vitrocerámicas, que permita crear una junta sólida adaptada a la función de estanqueidad para aplicaciones a altas temperaturas por ejemplo en los electrolizadores de altas temperaturas o las pilas de combustible a altas temperaturas.

En otras palabras, existe la necesidad de una composición de vidrio, y más especialmente de una composición de vidrio de tipo vitrocerámico que proporcione una junta resistente química y mecánicamente, que tenga especialmente propiedades mecánicas que le permitan adaptarse a los CET a veces muy diferentes de los materiales muy diversos, a ensamblar con los que se encuentra en contacto, tales como los materiales metálicos y/o cerámicos, especialmente durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Dicho de otra manera, y más concretamente, existe la necesidad de una composición de vidrio, y más concretamente de una composición de vidrio de tipo vitrocerámico (también denominada composición de vitrocerámica que tenga ventajosamente un coeficiente de dilatación elevado, que pueda adaptarse a los diferentes CET de los materiales con los que se encuentra en contacto, especialmente durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Existe también necesidad de una composición de vidrio y más concretamente de una composición de vidrio de tipo vitrocerámico que no experimente fenómenos de corrosión o de evaporación a altas temperaturas.

También existe, y sobre todo, una necesidad de dicha composición de vidrio, que no tenga, o tenga pocas, interacciones con los materiales a ensamblar. En otras palabras, las interacciones entre la composición de vidrio y los materiales de los diferentes sustratos con los que entra en contacto, especialmente cuando dicha composición se aplica como junta para ensamblar estos sustratos, deben ser limitadas, incluso inexistentes.

La composición de vidrio debe mostrar las propiedades anteriormente enumeradas, especialmente la ausencia o casi ausencia de interacción con el uno o varios materiales de los sustratos y un CET adaptado al uno o varios materiales de los sustratos independientemente de lo que sean estos uno o varios materiales, ya se trate de materiales cerámicos tales como circonia estabilizada con itrio o YSZ, o Macor®, y/o materiales metálicos o aleaciones tales como las aleaciones ferrosas tales como Crofer®, o F18TNb®, o las aleaciones a base de níquel como Haynes® 230.

Existen, finalmente, necesidad de una composición de vidrio que se pueda preparar de forma fiable, sencilla y reproducible sin requerir especialmente ciclos térmicos complejos.

Finalmente, existe necesidad de dicha composición de vidrio en la que todas sus propiedades se mantengan estables con el tiempo, especialmente en las condiciones de altas temperaturas.

Exposición de la invención

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

El fin de la presente invención es también proporcionar una composición de vidrio que no muestre los inconvenientes, defectos, 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 fin, y otros adicionales, se alcanzan, de acuerdo con la invención mediante una composición como la que se define en la reivindicación 1.

Debe entenderse que el total de los porcentajes molares de todos los óxidos que componen la composición vitrocerámica de acuerdo con la invención es igual al 100 %.

- 5 Las composiciones (A) y (A9) de acuerdo con la invención, que se pueden definir como una nueva familia de formulaciones de vidrios que pertenecen a la familia de las vitrocerámicas, no están descritas en la técnica anterior según se ha representado por los documentos anteriormente mencionados, no presentan los defectos e inconvenientes de las composiciones de la técnica anterior y proporcionan una solución a los problemas de las composiciones de la técnica anterior.
- Las composiciones (A) y (A9) de acuerdo con la invención responden a las necesidades y criterios anteriormente enumerados para estas composiciones.
- 10 Las composiciones de acuerdo con la invención son composiciones de vidrios vitrocerámicos, que también se pueden denominar composiciones vitrocerámicas, lo que significa que, por una parte, estas composiciones no comprenden una fase cristalina al finalizar su elaboración, por ejemplo, a una temperatura que puede alcanzar hasta 1550 °C y, por otra parte, que después de un tratamiento térmico adecuado, realizado después de su elaboración, estas composiciones comprenden más del 50 % en peso de fase cristalina, preferentemente 100 % en peso de fase cristalina.
- 15 Las composiciones de acuerdo con la invención están constituidas solamente por una fase vítrea amorfa al final de su elaboración y antes de cualquier (otro) tratamiento térmico, cualquier otro mantenimiento a una temperatura elevada. En otras palabras, al final de su elaboración, y antes de cualquier otro tratamiento térmico.
- 20 Las composiciones de acuerdo con la invención tienen generalmente naturaleza completamente amorfa y están compuestas por un 100 % de componentes vítreos.
- 25 Además, las composiciones de acuerdo con la invención después de su mantenimiento a un intervalo de temperatura entre 600 y 1000 °C, especialmente de 700 °C a 950 °C, por ejemplo de 800 a 900 °C, más precisamente de 800 a 850 °C durante un periodo de tiempo superior a 1 hora, preferentemente de 50 a 720 horas, aún más preferentemente de 50 a 100 horas, llegándose a dicho intervalo de temperatura aplicando una o varias rampa(s) de aumento de temperatura, a razón de 0,5 a 3 °C/minuto; comprendiendo más del 50 % en peso de fase cristalina o de componentes cristalinos, y preferentemente 100 % en peso de fase cristalina o de componentes cristalinos, y como consecuencia, menos del 50 % de fase vítrea o componentes vítreos amorfos y preferentemente 0 % en peso de fase vítrea o componentes vítreos amorfos.
- 30 Dicho de otra manera, las composiciones de acuerdo con la invención, que tienen inicialmente, al finalizar su elaboración, naturaleza vítrea, amorfa, es decir, que no muestran cristalización del vidrio, suponen más del 50 % de fase cristalina después de su mantenimiento a temperaturas altas tales como las temperaturas de funcionamiento de los electrolizadores o de las pilas de combustible, altas temperaturas que son generalmente de 600 °C a 1000 °C, especialmente de 700 °C a 950 °C, por ejemplo de 800 °C a 900 °C, más precisamente de 800 a 850 °C durante un plazo superior a una hora y que puede ir hasta 1 mes o 720 horas.
- 35 Las composiciones de acuerdo con la invención permiten crear una estanqueidad entre los sustratos, piezas de metales o aleaciones metálicas, o entre los sustratos, piezas de cerámica, o también entre los sustratos, piezas de cerámica y los sustratos con piezas de metales. Efectivamente, los vidrios de acuerdo con la invención, inicialmente, después de su elaboración, de naturaleza completamente vítrea, amorfa, se transforman, se modifican para dar materiales vitrocristalinos después del tratamiento térmico adecuado, en general en las condiciones anteriormente mencionadas que son las que se encuentran en aparatos tales como electrolizadores o pilas de combustible que funcionan a altas temperaturas.
- 40 Se utiliza el término "vitrocristalino" porque estos materiales incluyen siempre un resto de fase vítrea.
- 45 Estos materiales vitrocristalinos forman enlaces sólidos con los materiales y solo crean interacciones muy limitadas, incluso ni siquiera se crean interacciones con los materiales.
- 50 Todas las composiciones de acuerdo con la invención (A) y (A9) que permiten, entre otros, crear una junta sólida adaptada a la función de estanqueidad cuando dicha junta está en contacto bien solamente con materiales cerámicos, bien solamente con metales, bien además con materiales cerámicos y metales.
- 55 Las composiciones de acuerdo con la invención también muestran, como se ha indicado más arriba, la ventaja sorprendente de presentar solamente un bajo nivel de interacción, incluso ninguna interacción, con los materiales con los que están en contacto, ya sean materiales cerámicos tales como las cerámicas de tipo "YSZ", o "MACOR"; metales o aleaciones tales como los aceros con alto contenido de cromo (Crofer® o F18TNb®), aleaciones de níquel con alto contenido de cromo (Haynes® 230); o incluso electrolitos tales como el electrolito de tipo LSM; o incluso los Cermets tales como el Cermet Ni.
- 60 De manera sorprendente, las composiciones de acuerdo con la invención muestran este nivel muy bajo o esta ausencia total de interacciones con el sustrato junto con coeficientes de dilatación elevados, por ejemplo, de 6 a 12.10⁻⁶ °C⁻¹, los que les permite adaptarse a los diferentes CET que pueden mostrar los materiales con los que están
- 65

en contacto durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

5 La temperatura de transición vítrea de las composiciones de acuerdo con la invención es generalmente inferior a las temperaturas de funcionamiento preferidas de los electrolizadores o las pilas de combustible a altas temperaturas que son por lo general de 700 °C a 900 °C, y por ejemplo de 800 °C a 850 °C.

De este modo, las temperaturas de transición vítrea determinadas por dilatometría de las composiciones (A) y (A9) son, por ejemplo respectivamente, de 708 °C a 782 °C.

10 La composición vitrocerámica de acuerdo con la invención se selecciona del grupo formado por las composiciones (A) y (A9).

15 Todas estas composiciones responden a las necesidades y criterios anteriormente mencionados y proporcionan una solución a estos problemas. En particular, todas estas composiciones proporcionan juntas sólidas y estancas, interactuando poco o nada con los materiales de los sustratos tales como los anteriormente citados y que presenten CET elevados.

20 Las composiciones (A) y (A9) pertenecen a la familia denominada CAS: aluminosilicato de calcio, que se formula por sus propiedades de importante durabilidad química y que tiene un elevado CET.

Las composiciones (A) y (A9) anteriormente citadas presentan al mismo tiempo un CET elevado y bajas interacciones.

25 En estas dos composiciones (A) y (A9), se utilizan varios óxidos para, conservando al mismo tiempo el conjunto de propiedades ventajosas anteriormente citadas, adaptar las propiedades de las juntas creadas, y en particular reducir la temperatura de transición vítrea y mejorar la formación de la junta. Esta uno o varios óxidos se seleccionan opcionalmente entre ZnO, MnO₂, B₂O₃, Cr₂O₃, y TiO₂.

30 Ventajosamente, la composición (A) se selecciona entre las composiciones A1, A4 a A8, A10 a A12 presentadas en la tabla 1 siguiente:

En esta tabla 1 se presenta también la composición (A9) de acuerdo con la invención.

35

Tabla 1

	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		ZnO		MnO ₂		B ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		TiO ₂	
	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.
A1 (CAS)	40,00	38,60	10,00	16,37	50,00	45,03										
A4 (CAS B)	39,02	37,55	9,76	15,93	48,78	43,80					2,44	2,72				
A5 (CAS B2)	38,18	36,55	9,52	15,51	47,62	42,64					4,76	5,29				
A6 (CAS Mn2)	39,02	37,53	9,76	15,92	48,78	43,78			2,44	2,77						
A7 (CAS Mn)	38,10	36,52	9,52	15,49	47,62	42,60			4,76	5,39						
A8 (CAS Mn3)	36,36	34,65	9,09	14,70	45,45	40,42			9,09	10,23						
A9 (CAS Mn_Cr)	37,74	36,69	9,43	15,14	47,17	41,64			4,72	5,27			0,94	2,26		
A10 (CAS Zn)	38,10	36,23	9,52	15,37	47,62	42,27	4,76	8,14								
A11 (CAS2B)	41,46	38,71	11,76	18,62	39,48	34,40					5,09	5,51			2,22	2,75
A12 (CAS2B)	42,4	39,81	12,02	19,15	40,37	35,38					5,20	5,66				

En la tabla 1 anterior, las composiciones (A) y (A9) de acuerdo con la invención también se denominan usando una notación en la que aparece el nombre de la familia a la que pertenece la composición, es decir CAS, seguido opcionalmente de la mención del metal o de los metales del uno o varios óxidos opcionalmente incluidos en la composición (por ejemplo, Mn para MnO).

5 Las composiciones (A) y (A9) de acuerdo con la invención se pueden presentar en forma de polvo, preferentemente de un polvo presinterizado, o bien en forma de un bloque macizo.

10 La invención se refiere, además, a un procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:

a) las piezas se ponen en contacto con una composición de acuerdo con la invención tal como la que se ha descrito en lo que antecede;

15 b) se calienta el conjunto formado por las piezas y la composición observando una rampa de temperatura o varias rampas de temperatura, opcionalmente separada(s) o interrumpida(s) por uno o varios tramo(s) de temperatura, a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,5 y 3 °C/min hasta una temperatura T1 suficiente para ablandar la composición para formar una junta entre las piezas; después se mantiene el conjunto a una temperatura T2, inferior igual a T1, suficiente, y con una duración suficiente para que la composición se solidifique y comprenda más del 50 % en peso de fase cristalina y preferentemente comprende 100 % en peso de fase cristalina;

20 c) se enfría el conjunto formado por las piezas y la junta hasta temperatura ambiente o la temperatura de funcionamiento.

25 Se debe indicar que, en las condiciones de funcionamiento, la junta queda, entonces, completa o parcialmente cristalizado, es sólida y forma un enlace sólido con los materiales en contacto.

Ventajosamente, el conjunto formado por las piezas y la composición de acuerdo con la invención se mantiene en reposo a una temperatura T2 de 600 °C a 1000 °C, especialmente de 700 °C a 950 °C, por ejemplo de 800 °C a 900 °C, más precisamente de 800 °C a 850 °C, con una duración superior a 1 hora, preferentemente de 50 horas a 720 horas, aún más preferentemente de 50 horas a 100 horas.

30 De acuerdo con una primera realización, la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición se lleva a cabo formando un polvo de la composición, teniendo preferentemente este polvo una granulometría inferior a 20 µm, poniendo este polvo en suspensión en un aglutinante orgánico para obtener una pasta, y revistiendo al menos una superficie de las piezas en ensamblar con la pasta obtenida.

35 Ventajosamente, antes de alcanzar la temperatura T1, se puede observar un reposo a una temperatura T3 con una duración suficiente para eliminar el aglutinante orgánico, por ejemplo, se observa un reposo a una temperatura T3 de 300 a 500 °C, por ejemplo 400 °C, con una duración de 60 a 180 minutos, por ejemplo 240 minutos.

40 Durante la etapa b), se puede realizar el protocolo siguiente: ascenso a 0,5 °C/minuto desde la temperatura ambiente, meseta a 400 °C durante 120 minutos, ascenso a 3 °C/minuto desde 400 °C; meseta a 800-950 °C durante de 50 horas a 120 horas, descenso a razón de 3 °C/minuto hasta la temperatura ambiente o la temperatura de funcionamiento.

45 De acuerdo con una segunda realización, la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición de acuerdo con la invención se lleva a cabo preparando una pieza de vidrio que tenga la forma de la junta a conformar, y después colocando en su sitio esta pieza entre las superficies de las piezas a ensamblar.

50 Ventajosamente, dicha pieza de vidrio se puede preparar compactando y posteriormente sinterizando un polvo de la composición de acuerdo con la invención en un molde conformado según la pieza de vidrio.

O bien, dicha pieza de vidrio puede ser un bloque de vidrio macizo preparado por colada directa de la composición de acuerdo con la invención en fusión en un molde conformado según la pieza de vidrio.

55 En esta etapa, la junta será estará de forma verosímil en forma vítrea; la cristalización solo interviene durante la aplicación del tratamiento térmico.

60 Ventajosamente, las piezas a ensamblar pueden ser de un material seleccionado entre metales; aleaciones metálicas; materiales cerámicos; y los materiales compuestos que comprenden varios entre los anteriormente mencionados.

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

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

65 La invención se refiere, además, a una junta obtenida según el procedimiento anteriormente descrito.

La invención se refiere también a un ensamblaje obtenido según el procedimiento descrito en lo que antecede.

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

5

Breve descripción de los dibujos

La invención se comprenderá mejor tras la lectura de la descripción detallada que sigue a continuación, que se proporciona a título ilustrativo y no limitativo relacionada con los dibujos adjuntos, en los que:

10

- La Figura 1 es una vista esquemática en corte vertical de una celdilla elemental de un electrolizador de alta temperatura ("EHT");
- La Figura 2 es una vista esquemática en corte vertical de un reactor elemental o módulo elemental de un electrolizador de alta temperatura ("EHT");
- 15 – La Figura 3 es una vista esquemática en corte vertical de un electrolizador de alta temperatura clásico que comprende un apilamiento de módulos elementales;
- La Figura 4 es una vista esquemática en corte vertical de un módulo elemental de un electrolizador de alta temperatura clásico que muestra las juntas estancas entre la celdilla y los interconectores inferior y superior;
- La Figura 5 es un gráfico que proporciona un ejemplo de un protocolo de fusión para la elaboración de los vidrios de acuerdo con la invención. En abscisas se representa el tiempo (en minutos), y en ordenadas se representa la temperatura (en °C);
- 20 – las Figuras 6, 7 y 8 son gráficos que proporcionan ejemplos de tres protocolos de tratamiento térmico para formar una junta sólida a partir de una composición de vidrio de acuerdo con la invención. Más concretamente, se trata de tres protocolos de tratamiento térmico para la aplicación y la cristalización de juntas preparadas a partir de barbotinas. En abscisas se representa el tiempo (en minutos), y en ordenadas se representa la temperatura (en °C);
- La Figura 9 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interfase entre una junta formada a partir de la composición de vidrio de acuerdo con la invención denominada "CAS-B2" y una superficie pulida de un sustrato de aleación Haynes® 230, después de un tratamiento térmico a 850 °C durante 50 horas y con atmósfera de aire.
- 30 – La escala situada arriba a la izquierda de la figura representa 10 µm;
- La Figura 12 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interfase entre una junta formada a partir de la composición de vidrio de acuerdo con la invención denominada "CAS-B2" y una superficie pulida de un sustrato de Crofer® después de un tratamiento térmico a 850 °C durante 720 horas y con atmósfera de aire. La escala situada arriba a la izquierda de la figura representa 10 µm;
- 35 – La Figura 13 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interfase entre una junta formada a partir de la composición de vidrio de acuerdo con la invención denominada "CAS" y una superficie de un sustrato de YSZ después de un tratamiento térmico a 850 °C durante 50 horas y con atmósfera de aire. La escala situada arriba a la izquierda de la figura representa 50 µm;
- 40 – La Figura 14 es una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interfase entre una junta formada a partir de la composición de vidrio de acuerdo con la invención denominada "CAS" y una superficie de un sustrato de Macor® después de un tratamiento térmico a 850 °C durante 50 horas y con atmósfera de aire. La escala situada arriba a la izquierda de la figura representa 5 µm;
- La Figura 17 es una vista esquemática en corte vertical del montaje de presión para llevar a cabo los ensayos de estanqueidad con las juntas preparadas con las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención, antes de la carga y del tratamiento térmico;
- 45 – La Figura 18 es una vista esquemática corte vertical del montaje de presión para llevar a cabo los ensayos de estanqueidad con las juntas preparadas con las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención, después de la carga y del tratamiento térmico;
- 50 – La Figura 19 es un gráfico que representa las medidas de la caída de presión realizadas durante los ensayos de estanqueidad de las vitrocerámicas, realizadas en el ejemplo 3 a 80, 100 y 150 mbar. En abscisas se representa el tiempo (en minutos) y en ordenadas se representa la temperatura (a la izquierda en °C) y la presión (a la derecha en bares). La curva A representa la presión (en bares) en la interfase circonia/metal, la curva B representa la presión (en bares) en la interfase metal/metal, las rectas C y D representan respectivamente la temperatura del montaje (en °C) y la temperatura ambiente (en °C).
- 55

Exposición detallada de realizaciones particulares

60 La descripción detallada siguiente se ha proporcionado sobre todo por comodidad respecto al procedimiento de acuerdo con la invención.

La primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención consiste, lo primero de todo generalmente, en preparar, elaborar una composición de vidrio.

65

Las composiciones (A) y (A9) de acuerdo con la invención están constituidas por sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), y óxido de calcio, y por los uno o más óxidos siguientes adicionales: ZnO, MnO₂, B₂O₃, TiO₂ (Composición de vidrio A) y Cr₂O₃ (en el caso de la composición (A9)).

5 Las proporciones molares y las proporciones molares preferidas de cada uno de los componentes de las composiciones (A) y (A9) y las proporciones molares de cada uno de los componentes, en las composiciones particulares A1, A4 a A8, y A10 a A12, se han mencionado anteriormente.

10 Evidentemente, la suma de los porcentajes molares de los componentes de cada una de las composiciones (A) y (A9) es igual al 100 %.

15 La composición de acuerdo con la invención es, de acuerdo con una primera realización, una composición pulverulenta que se puede preparar, sinterizando inicialmente, a partir de los compuestos, materiales precursores de los diferentes óxidos del vidrio de dicha composición, un vidrio que contiene dichos óxidos.

Por compuesto, material precursor de un óxido, se entiende de forma general un compuesto o material que es susceptible de transformarse en dicho óxido en las condiciones de elaboración del vidrio, especialmente durante la fusión.

20 Esta uno o varios compuesto(s), materiales, precursores de los óxidos, pueden estar compuestos por dichos óxidos puros y/o por compuestos constituidos por varios de dichos óxidos, y/o por materiales tales como carbonatos, el resto de los materiales susceptibles de transformarse en óxidos en las condiciones de elaboración del vidrio, especialmente durante la fusión.

25 En la mayoría de los casos, el material precursor de un óxido está constituido por este mismo óxido puro.

Los óxidos, materiales precursores de estos óxidos, y las referencias de los proveedores, se relacionan en la Tabla 4 siguiente.

30 **Tabla 4:** Materias primas para las elaboración de los vidrios de acuerdo con la invención.

Óxido	Material precursor	Proveedor
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Prolabo®- 20985-361
B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	Prolabo® - 20185-297
BaO	BaO	
CaO	CaO	Cerac® - C-1038
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Prolabo® - 22798_298
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Prolabo® - 24960-260
MgO	MgO	Prolabo® - 25061-293
MnO ₂	MnO ₂	Prolabo® - 25268-366
PbO	PbO	
SiO ₂	SiO ₂	Millisil® - EIO
SrO	SrCO ₃	
V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Prolabo® - 20753-234
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	RP - 0E294078
ZnO	ZnO	Prolabo® - 29211-298

35 Estos óxidos puros, compuestos constituidos por varios óxidos, o materiales, compuestos precursores tienen generalmente la forma de polvo.

En primer lugar se secan, por ejemplo, en una mufla a 50 °C.

40 Después, se pesan respetando las proporciones deseadas en la composición de vidrio final que se desea obtener, y posteriormente se mezclan y se trituran en cualquier aparato adecuado, tal como un mortero.

La mezcla de polvo triturado se introduce posteriormente en un crisol, generalmente de platino rodiado, y se funden los diferentes constituyentes de la mezcla de polvo siguiendo, por ejemplo, el protocolo de fusión siguiente, representado en la figura 5, y que comprende las siguientes etapas sucesivas, para las elaboración de los vidrios:

45

- **Etapa 1 (abc):** aumento de temperatura desde la temperatura ambiente, a razón de 5 a 15 °C/min, por ejemplo 10 °C.min⁻¹ (ab), hasta una temperatura de 850 °C a 950 °C, por ejemplo 900 °C, después se mantiene un reposo (bc) a esta temperatura durante de 45 a 75 minutos, por ejemplo 1 hora.

Esta etapa es necesaria para la descarbonatación de los carbonatos, si se utilizan carbonatos en la mezcla de partida.

De lo contrario, se realiza un aumento de temperatura directo a razón de, por ejemplo, 0,5 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reposo (de).

- **Etapa 2 (cde):** aumento de temperatura desde la temperatura de reposo (bc) a razón de 5 a 15 °C/min, por ejemplo 10 °C.min⁻¹, hasta una temperatura de 1500 a 1600 °C, por ejemplo 1550 °C (cd) después se mantiene un reposo a esta temperatura durante de 100 a 200 minutos, por ejemplo 180 minutos (de).

Esta etapa permite llevar el vidrio a su temperatura de fusión y permite, por tanto, proceder a su elaboración.

- **Etapa 3 (ef):** el vidrio fundido se cuele sobre una placa metálica para enfriarlo rápidamente, directamente desde una temperatura de 1500 a 1600 °C, por ejemplo 1550 °C hasta temperatura ambiente, y solidificarlo. Se estima una velocidad de enfriamiento general de 900 °C/min a 1200 °C/min, por ejemplo 10³ °C/min. El vidrio obtenido se tritura de nuevo y después se vuelve a fundir en las condiciones de la etapa 4 descritas a continuación.

- **Etapa 4 (fgh):** aumento de temperatura, desde la temperatura ambiente a razón de 5 a 15 °C. min⁻¹, por ejemplo 10 °C.min⁻¹, hasta una temperatura de 1500 a 1600 °C, por ejemplo 1550 °C (fg), después se mantiene un reposo a esta temperatura durante de 20 a 40 minutos, por ejemplo 30 minutos (gh).

- **Etapa 5 (hi):** análogamente a la etapa 3, el vidrio refundido se cuele sobre una placa metálica para enfriarlo rápidamente y solidificarlo.

Tras enfriamiento, se obtiene de esta forma un vidrio homogéneo cuya temperatura de transición vítrea está comprendida de forma general entre 730 °C y 850 °C dependiendo de su composición.

Se debe indicar que la temperatura de los reposos anteriormente descritos, por ejemplo de 1500 a 1550 °C, se ha definido como la temperatura de elaboración de los vidrios.

El vidrio homogéneo obtenido después del enfriamiento se recupera, posteriormente se tritura en un mortero o cualquier otro dispositivo adecuado para obtener un polvo que posteriormente se tamiza para obtener una granulometría adecuada en la que los granos tienen una dimensión, por ejemplo, un diámetro, de 5 a 250 µm, preferentemente de 10 a 100 µm, especialmente 20 µm, al menos de 20 µm.

El polvo tamizado se mezcla a continuación de forma clásica con un cemento o aglutinante orgánico lípido generalmente al mismo tiempo viscoso y adherente para obtener una pasta de vidrio denominada "barbotina" que permite una distribución homogénea sobre las superficies de los sustratos a ensamblar, entre las que se debe realizar una junta estanca.

Dicho de otra manera, la mezcla de vidrio y aglutinante tiene por lo general la consistencia de una pasta maleable fácil de repartir entre las ranuras frecuentemente estrechas donde deben alojarse las juntas.

El aglutinante comprende de forma general uno o varios compuestos dispersantes tales como Terpeneol a razón de, por lo general, del 10 al 15 % en masa con respecto a la masa total de la pasta, uno o varios compuestos aglutinantes tales como el polivinilbutiral (PVB) a razón de, por lo general del 4 al 8 % en masa con respecto a la masa total de la pasta, y uno o varios disolventes tales como etanol a razón del 10 al 20 % en masa con respecto a la masa total de la pasta.

En la tabla 5 siguiente se proporciona una composición típica de la pasta formada con el aglutinante orgánico.

Tabla 5: Composición de la pasta utilizada durante la etapa de conformación de la junta.

Componentes	% en masa	Papel
Terpeneol	12	dispersante
PVB	6	aglutinante
Etanol absoluto	12	disolvente
Vidrio	70	base

La suspensión, pasta de la composición de vidrio anteriormente descrita, se distribuye, reviste, aplica, preferentemente de forma homogénea sobre la superficie de al menos una de las piezas a ensamblar; posteriormente, se ponen en contacto las superficies de las dos piezas a ensamblar. Esta configuración de unión se denomina generalmente "configuración en sándwich" ya que la pasta de composición de unión se coloca directamente entre las superficies de las piezas a ensamblar.

La cantidad de pasta, suspensión de la composición de unión que se debe aplicar en esta configuración es de aproximadamente 0,4 cm³ de pasta por cm².

O bien, las superficies de las piezas a ensamblar se acercan de forma que quede un hueco generalmente de 1 a 500 μm que se rellenará por capilaridad con la composición de unión, disponiéndose esta última cerca del hueco a rellenar en un espacio o depósito practicado a tal efecto, pudiendo tener dicho depósito dimensiones milimétricas según los conocimientos del experto en la materia en este campo.

5 Esta configuración de unión se denomina "configuración capilar". Con las composiciones de unión de acuerdo con la invención, es posible realizar dicha unión capilar, es decir, una infiltración de la composición de unión en la junta de unión, sin disponer directamente la composición de unión entre las piezas a ensamblar como en el caso de la "configuración en sándwich".

10 La cantidad de pasta, suspensión de composición de unión que se debe aplicar en esta configuración es de aproximadamente el mismo orden de magnitud que la anteriormente indicada.

15 También son posibles otras configuraciones de unión aplicando la pasta de la composición de unión.

O bien, el polvo de vidrio obtenido como se ha descrito anteriormente se puede compactar y posteriormente sinterizar en un molde o preforma, por ejemplo, de grafito, con una forma adaptada correspondiente a la forma de la junta que se desea obtener. Este molde o esta preforma pueden incluir, por ejemplo, una ranura o gorja cuya forma es la de la gorja a la deberá adaptarse la junta. De esta forma se obtiene una pieza de vidrio sinterizado que se retira del molde y que a continuación se coloca entre las piezas a ensamblar.

20 La composición de acuerdo con la invención puede presentarse en forma ya no de un polvo, sino de un bloque macizo.

25 Los inventores precisan que un polvo está compuesto, de forma general, por partículas discretas cuya dimensión, por ejemplo, el diámetro promedio, puede estar comprendido de 5 μm a 250 μm mientras que un bloque macizo tiene generalmente un tamaño definido por su dimensión más grande de 1 a 50 cm.

30 Este bloque macizo se puede fundir y colar el vidrio fundido directamente en un molde o preforma, por ejemplo, de grafito, con una forma adaptada correspondiente a la forma de la junta que se desea obtener. Este molde o esta preforma pueden incluir, por ejemplo, una ranura o gorja cuya forma es la de la gorja a la deberá adaptarse la junta. De esta forma se obtiene una pieza de vidrio en forma de un bloque de vidrio macizo que se retira del molde y que a continuación se coloca entre las piezas a ensamblar.

35 La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención consiste generalmente en realizar el ensamblaje propiamente dicho.

40 Antes del ensamblaje, y por lo general antes del revestimiento de las superficies a ensamblar con una pasta de la composición de vidrio, o bien antes de la colocación de una pieza de vidrio compacto sinterizado o de vidrio macizo, las dos (o más) superficies de las piezas a ensamblar se desengrasan de forma general en un disolvente orgánico, por ejemplo, de tipo cetona, éster, éter, alcohol, o una mezcla de los anteriores; después se secan.

Las piezas a ensamblar generalmente son en número de dos, pero también se pueden ensamblar simultáneamente un número mayor de piezas que puede ir hasta 100.

45 De acuerdo con la invención, es posible ensamblar, obteniendo cada vez excelentes resultados, piezas de geometría, formas complejas y/o de gran tamaño.

50 Las dos piezas o más a ensamblar pueden ser del mismo material, o pueden ser de dos materiales diferentes. Esta es una de las ventajas de la composición de acuerdo con la invención, permitir el ensamblaje de materiales muy diferentes, especialmente de materiales cuyos coeficientes de dilatación térmica son muy diferentes.

Las piezas a ensamblar pueden ser de un material seleccionado entre metales y aleaciones metálicas; Cermets; materiales cerámicos; y los materiales compuestos que comprenden varios de los anteriormente mencionados.

55 Entre los metales y las aleaciones, se pueden citar los aceros, tales como los aceros con alto contenido de cromo como Crofer® o F18TNb® de Arcelor Mittal®; y las aleaciones de níquel, tales como las aleaciones de níquel con alto contenido de cromo, como Haynes® 230.

60 Entre los materiales cerámicos, se pueden citar las cerámicas de tipo "YSZ" (óxido de circonio estabilizado con itrio), o "MACOR®" que es una vitrocerámica maquinable que comprende SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , B_2O_3 y flúor, o incluso LSM (manganita de lantano con estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$)).

Entre los Cermets, se puede citar Cermet Ni.

65 La aplicación privilegiada de las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención es el ensamblaje de los diversos componentes de un "EHT" o de una "SOFC" y los materiales que se pueden ensamblar mediante el procedimiento de

acuerdo con la invención aplicando la composición de acuerdo con la invención se seleccionarán preferentemente entre los materiales que componen los diversos elementos de estos aparatos.

5 De este modo, los materiales preferidos para el cátodo "EHT" (ánodo en modo "SOFC") y el ánodo "EHT" (cátodo en modo "SOFC") son, respectivamente, el cermet óxido de níquel-óxido de cerio con gadolinio (NiO-CGO) y manganita de lantano con estroncio ($La_{1-x}Sr_xMn_yO_{3-\delta}$ o LSM). Un material preferido para el electrolito es LSM.

10 Se trata de los materiales más habitualmente utilizados industrialmente en la actualidad en modo "SOFC", pero se pueden plantear otros muchos materiales y combinaciones, tales como el cermet NiO-YSZ, los niquelatos ($La_4Ni_3O_{10}$, La/Nd_2NiO_4), las cromomanganitas ($LaCeSrCrMnO$), las ferritas $La_{1-x}Sr_xFe_yO_{3-\delta}$, las cobaltitas $La_{1-x}Sr_xCo_yO_{3-\delta}$ o los titanatos ($La_4Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2-\delta}$).

15 Las composiciones en porcentajes máxicos, y los coeficientes de dilatación térmica ("Coefficient of Thermal Expansion" o "CTE" en inglés) de los materiales metálicos Crofer®, F18TNb®, Haynes® 230, y de las cerámicas YSZ y Macor® se proporcionan en las tablas 6, 7, y 8 siguientes:

Tabla 6: Propiedades y composiciones de los materiales en contacto con la junta

	Crofer®	F18TNb®	Haynes® 230	YSZ
Propiedades				
CTE prom (x10-6 °C-1)**	11,4	12,1	14,1	9,6#
CTE prom (x10-6 °C-1)*	11,9	12,8	16,2	
Composición (% en masa)				
Al	0,05		0,3	
B			0,015 †	
C	0,03	0,02	0,1	
Co			5 †	
Cr	20-24	17,8	22	
Cu	0,5			
Fe	ca. 79 ‡	ca. 80 ‡	3 †	<0,01
La	0,04-0,2		0,02	
Si	0,1	0,5	0,4	
Mn	0,3-0,8	0,5	0,5	
Mo			2	
Ni			ca. 57 ‡	
P	0,05			
S	0,02			
Ti	0,03-0,2	Ti+Nb 0,7		
W			14	
ZrO ₂				94,8
Y ₂ O ₃				5,2
Na ₂ O				<0,01

(* CTE a continuación la temperatura ambiente hasta 800 °C,

**CTE a continuación la temperatura ambiente hasta 600 °C,

#CTE a continuación la temperatura ambiente hasta 400 °C,

† indica el máximo y

‡ indica el complemento).

Tabla 7: Composición del Macor® en % en masa y estimación de la fase residual

Macor®	Composición
SiO ₂	46
Al ₂ O ₃	16
B ₂ O ₃	7
MgO	17
K ₂ O	10
F	4

ES 2 701 744 T3

Tabla 8: Propiedades del Macror®

Macror®	De 25°C a 600°C	De 25°C a 800°C
CTE prom (x10-6 °C-1)	11,4	12,8

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

5

El ensamblaje se puede realizar con atmósfera de aire.

Las piezas a ensamblar cuyas superficies a ensamblar están provistas de la composición de vidrio, por ejemplo, de pasta de vidrio, se someten por ejemplo en el horno a un ciclo térmico de calentamiento, generalmente con atmósfera de aire, o con atmósfera de gas inerte tal como argón.

10

Este ciclo comprende, como etapa fundamental, un tratamiento térmico que consiste en un reposo, meseta térmica realizada a una temperatura T2 generalmente de 800 °C a 950 °C que puede ser la temperatura máxima T1 del ciclo térmico o una temperatura inferior a dicha temperatura máxima T1, con una duración general de 50 a 720 horas, por ejemplo de 100 horas. Este tratamiento térmico a la temperatura T2 permite transformar las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención, inicialmente amorfas, en materiales vitrocristalinos y formar, de esta manera, una unión sólida, una junta sólida, entre las piezas.

15

De este modo, el conjunto formado por las piezas y la composición de vidrio (pasta, pieza compactada sinterizada o pieza masiva) se puede llevar a la temperatura máxima del ciclo térmico T1 donde puede someterse a un reposo o meseta térmica, aplicando un aumento de temperatura preferentemente "lento", con una o varias rampa(s) de temperatura desde la temperatura ambiente, estando esta o estas rampa(s) opcionalmente interrumpida(s) y/o separada(s) por uno o varios tramo(s) de temperatura.

20

Es importante seleccionar la velocidad de aumento de temperatura de tal forma que no se produzcan fenómenos de nucleación durante la fase de aumento de la temperatura, para evitar los posibles fenómenos de cristalización que serían perjudiciales para la formación de una junta de buena calidad.

25

Efectivamente, la cristalización se produce durante el tramo, meseta térmica a la temperatura T2 inferior o igual a la temperatura máxima T1 del ciclo, por ejemplo a 800-950 °C anteriormente descrito, y no durante el aumento de la temperatura.

30

Este aumento de temperatura se puede realizar, por ejemplo, con una o varias rampa(s) de temperatura, teniendo cada una de ellas una pendiente, por ejemplo, de 0,5 °C por minuto a 3 °C por minuto. Estando esta o estas rampa(s) opcionalmente interrumpida(s) o separada(s) por uno o varios tramo(s) de temperatura.

35

En general, se empieza por realizar una primera meseta, reposo a una temperatura de 300 a 500 °C, por ejemplo de 400 °C con una duración de 60 a 180 minutos, por ejemplo de 120 minutos para eliminar el aglutinante orgánico que comprende un compuesto dispersante, un compuesto aglutinante y un compuesto disolvente, esta operación de eliminación del disolvente orgánico se denomina por lo general "desaglomerado".

40

El reposo térmico de "cristalización" se puede realizar a una temperatura T2 que es la temperatura máxima T1 del ciclo térmico, después de un aumento de temperatura a razón de 0,5 a 3 °C/minuto bien este reposo térmico se puede realizar a una temperatura T2 inferior a la temperatura T1 después de haber realizado una disminución de temperatura de T1 a T2.

45

Esta temperatura máxima T1 es una temperatura que es una temperatura suficiente que permite la formación de la junta con las interfases, es decir, la humectación de la composición de vidrio fundido sobre las superficies de los materiales que constituyen las piezas a ensamblar y opcionalmente la cristalización del vidrio.

50

Dependiendo de las composiciones, esta temperatura T1 puede estar comprendida, por tanto, por ejemplo, de 880 °C a 940 °C, por ejemplo, puede ser de 910 °C.

55

Una temperatura tal de conformación, reblandecimiento de las composiciones permite, de acuerdo con otra ventaja del procedimiento de la invención, una utilización del ensamblaje, especialmente, al aire, por ejemplo hasta a 800 °C e incluso hasta 900 °C.

Al finalizar el ciclo térmico, a continuación del reposo realizado a la temperatura T2 que puede ser la temperatura máxima T1 alcanzada durante este ciclo o bien una temperatura inferior, se enfría el ensamblaje hasta la temperatura de uso, es decir, generalmente de 700 °C a 900 °C, a razón, por ejemplo, de 0,5 °C a 30 °C por minuto o bien hasta la temperatura ambiente (de 20 a 25 °C) a razón de 0,5 °C a 3 °C/minuto.

60

Se exponen a continuación diferentes modos de formación de juntas a partir de una preparación de barbotina.

La junta se prepara a partir de polvo de vidrio triturado y tamizado por ejemplo, a menos de 20 μm . A continuación, este polvo se mezcla con un aglutinante orgánico en las proporciones definidas en la Tabla 5 para producir una pasta con una consistencia que sea fácil de distribuir en las gorjas destinadas al ensamblaje.

5 Para formar la junta sólida, se han estudiado diferentes protocolos de tratamiento térmico con reposos a 800 °C y 950 °C con duraciones de 50, 100 o 720 horas (Figuras 6, 7, y 8). De nuevo, es importante señalar que no se produce ningún fenómeno de nucleación durante la fase de aumento de la temperatura, para evitar los posibles fenómenos de cristalización que serían perjudiciales para la formación de una junta de buena calidad.

10 Un primer protocolo de tratamiento térmico para la aplicación y la cristalización de juntas preparadas a partir de barbotinas se describe en la figura 6, este primer protocolo comprende las etapas sucesivas siguientes:

- Etapa 1 (abc): aumento de temperatura desde la temperatura ambiente, a razón de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (ab) hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 350 a 450 °C, por ejemplo de 400 °C, seguido por un reposo de 2 horas a esta misma temperatura (bc).
- 15 Esta etapa es necesaria para eliminar la fase orgánica de la pasta de vidrio.
- Etapa 2 (cde): aumento de temperatura, a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde el reposo (bc) hasta la temperatura de 850 °C (cd) después reposo durante 100 horas a esta temperatura (de).
- Esta etapa permite la aplicación y la cristalización.
- 20 – Etapa 3 (efg): descenso de temperatura de 850 °C hasta 800 °C, a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (ef) y reposo de 100 horas a esta temperatura (fg).

A continuación, opcionalmente, descenso hasta temperatura ambiente (gh).

25 Esta etapa permite llevar el vidrio a su temperatura de funcionamiento en la celdilla para estabilizar a esta temperatura.

Se ha buscado primero definir un tratamiento que permita optimizar la calidad del depósito de vidrio sobre el sustrato. La temperatura de aplicación se ha aumentado, por tanto, y se ha puesto a punto un segundo protocolo de tratamiento térmico para la aplicación y la cristalización de las juntas preparadas a partir de las barbotinas. Este segundo protocolo se describe en la figura 7, y comprende las siguientes etapas sucesivas:

- Etapa 1 (abc): aumento de temperatura a razón de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (ab) hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 350-450 °C, por ejemplo de 400 °C, seguida por un tramo de 1 hora a 3 horas, por ejemplo de 2 horas a esta misma temperatura (bc).
- 35 Esta etapa es necesaria para eliminar la fase orgánica de la pasta de vidrio.
- Etapa 2 (cde): aumento de temperatura, a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde la temperatura de reposo (bc), hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 880 °C a 940 °C, por ejemplo de 910 °C (cd), después reposo durante de 20 min a 1 hora, por ejemplo durante 20 minutos, a esta temperatura (de).
- Esta etapa condiciona la colocación de la junta.
- 40 – Etapa 3 (efg): descenso de 910 °C a 850 °C, a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y reposo a esta última temperatura durante de 50 a 100 horas, por ejemplo durante 50 horas (fg).
- Esta etapa constituye el tratamiento de cristalización.
- Etapa 4 (ghi): descenso, a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta 800 °C (gh), y reposo a esta última temperatura con una duración de 100 horas a 1000 horas, por ejemplo durante 100 horas (hi). Esta etapa permite llevar el vidrio a su temperatura de funcionamiento en la celdilla para estabilizar a esta temperatura.
- 45

A continuación, opcionalmente, descenso hasta temperatura ambiente (ij).

50 El tratamiento de acuerdo con el segundo protocolo permite controlar mejor la cristalización en los vidrios. Efectivamente, un mantenimiento a una temperatura cercana (pero superior a) la T_g del vidrio es el tratamiento ideal para conseguir una nucleación óptima. No obstante, no es necesario que este tratamiento aumente la viscosidad, lo que conlleva un buen depósito del vidrio a 910 °C.

55 Un tercer protocolo de tratamiento térmico para la aplicación y la cristalización de juntas preparadas a partir de barbotinas se describe en la figura 8, este tercer protocolo comprende las etapas sucesivas siguientes:

- Etapa 1 (abc): aumento de temperatura a razón de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 350- 450 °C, por ejemplo de 400 °C (ab), seguido por un reposo de 2 horas a esta misma temperatura (bc).
- 60 Esta etapa es necesaria para eliminar la fase orgánica de la pasta de vidrio, análogamente al tratamiento de la etapa 1 del primer protocolo,
- Etapa 2 (cde): aumento de temperatura (cd), a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 730-850 °C, por ejemplo de 760 °C, seguido por un reposo de 2 horas a esta temperatura (de).
- 65 – Etapa 3 (efg): aumento de temperatura (ef), a razón de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta una temperatura

comprendida en el intervalo de 880 a 940 °C, por ejemplo de 910 °C, después reposo a esta temperatura durante 20 min (fg).

Esta etapa es equivalente a la etapa 2 del tratamiento según el primer protocolo.

- **Etapa 4 (ghi):** descenso de temperatura de 910 °C a 850 °C, a razón de 3 °C·min⁻¹ o de 0,5 °C·min⁻¹ (gh) y reposo durante de 50-100 horas, por ejemplo 50 horas, a esta temperatura (hi). Esta etapa constituye el tratamiento de cristalización.
- **Etapa 5 (ijk):** descenso, a razón de 3 °C·min⁻¹, hasta 800 °C (ijk) seguido de un reposo de 100 a 1000 horas (jk) a esta temperatura. Esta etapa permite llevar el vidrio a su temperatura de funcionamiento en la celdilla para estabilizar a esta temperatura.

A continuación, opcionalmente, descenso hasta temperatura ambiente (kl).

También se sometió a ensayo otro protocolo de aplicación de junta en forma sólida por sinterización del polvo de vidrio compactado en las preformas para elaborar un objeto sólido (del tipo de varillas, con dimensiones características de 100 a 150 mm de longitud, 2 a 4 mm de anchura y de 1 a 2 mm de altura, o de tipo anillo con diámetro interno de 15 a 25 mm y de 1 a 2 mm de espesor).

El tratamiento térmico aplicado al polvo una vez depositado en el molde es el siguiente:

- aumento a razón de 0,5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura comprendida entre 730 °C y 850 °C (dependiendo de la composición del vidrio);
- mantenimiento a esta temperatura durante de 30 minutos a 2 horas;
- enfriamiento a razón de 3 °C·min⁻¹ hasta temperatura ambiente.

Los ensamblajes de las piezas que contienen juntas preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención permiten realizar estructuras, aparatos, compuestos de formas complejas que tienen temperaturas de utilización elevadas que pueden llegar generalmente hasta 900 °C con gran precisión.

En otras palabras, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar especialmente a la fabricación de cualquier tipo de dispositivo, aparato, estructura, compuesto, que necesite de un ensamblaje entre al menos dos sustratos, piezas que garantice al mismo tiempo una buena resistencia mecánica y una estanqueidad satisfactoria en el ensamblaje.

Estos dispositivos, aparatos, estructuras, compuestos pueden responder a necesidades en diferentes dominios, pero el dominio preferido al que se aplica la invención es el de los electrolizadores y de las pilas de combustible altas temperaturas.

La invención se va a describir ahora mediante los ejemplos siguientes, proporcionados claramente a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos

Ejemplo 1:

En este ejemplo, se prepararon vidrios de acuerdo con la invención mediante el procedimiento de elaboración anteriormente descrito y se determinaron las principales propiedades físicas de estos vidrios.

Estas propiedades son:

- la naturaleza amorfa o cristalina del vidrio, determinada por difracción de rayos X ("XRD");
- la masa volumétrica MV (en g/cm³) determinada por un método de empuje hidrostático;
- la temperatura de transición vítrea Tg (°C) determinada mediante análisis térmico diferencial ("DTA") y mediante dilatometría;
- la temperatura de cristalización Tx (°C) determinada mediante análisis térmico diferencial ("DTA");
- la temperatura de reblandecimiento (°C) y el coeficiente de dilatación térmica ("CTE") determinados mediante dilatometría.

Composición de los vidrios (A) y (A9), Vidrios CAS

Las principales propiedades de estos vidrios se recogen en la Tabla 9 siguiente.

Todos estos vidrios se pueden elaborar a una temperatura inferior a 1550 °C y son de naturaleza completamente amorfa.

Tabla 9: Principales propiedades de los vidrios CAS

Vidrio	Temperatura de elaboración	XRD	MV	DTA			Dilatometría		
				T _g (°C)	T _x (°C)	T _x -T _g	T _g (°C)	T _d (°C)	CTE* (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
CAS	1500°C	Amorfo	2,90	789	1063	274	782		9,94
CAS-B	1500°C	Amorfo	2,88	763	1035	272	741		9,96
CAS-B2	1500°C	Amorfo	2,83	731	1028	297	708	744	9,67
CAS-Mn2	1500°C	Amorfo		783	1067	284	768	804	10,01
CAS-Mn	1500°C	Amorfo	2,95	774	1040	266	761		10,02
CAS-Mn3	1450°C	Amorfo		758	922/999	166			
CAS-Zn	1500°C	Amorfo	2,97	752	988/1058	236	748		9,57
CAS-Mn-Cr	1500°C	Amorfo	2,96				758	791	9,32

Ejemplo 2:

5 En este ejemplo, se estudian las características de las juntas formadas con las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención.

Este estudio consiste en determinar la calidad de las interfases y la naturaleza de las fases cristalinas formadas.

10 Calidad de las interfases.

Se estudian las interacciones de las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención con diferentes materiales que constituyen un electrolizador, a diferentes temperaturas de funcionamiento, es decir, de 800 a 900 °C, y con duraciones diferentes, es decir, de 80 a 720 horas, en una atmósfera oxidante (aire).

15 Estos ensayos se realizan en el laboratorio con muestras de materiales representativos del electrolizador, sobre los que se dispone una pequeña cantidad de pasta de vidrio aplicada de la misma forma que para los ensayos realizados en prototipos de electrolizadores. Las muestras de vidrio/metal y vidrio/cerámica se tratan al aire en una mufla según el protocolo de tratamiento térmico de la figura 6.

20 A continuación se observa la interfase con un microscopio electrónico de barrido (MEB).

• Vidrios de la familia CAS.

25 Para los vidrios de la familia CAS, las mejores características de las juntas en lo que respecta a la calidad del contacto y la interfase con los diferentes sustratos se obtienen después de un tratamiento a 850 °C con una duración de al menos 50 horas, de acuerdo con el protocolo descrito en la Figura 6.

30 En la interfase con los metales, las mejores calidades de adherencia se obtienen con las superficies metálicas previamente pulidas, como se deduce de la Figura 9, que es una fotografía tomada con el MEB de la interfase entre el vidrio CAS-B2 y una superficie pulida de un sustrato con aleación Haynes® 230. En la Figura 9, el tratamiento térmico se realizó a 850 °C durante 50 horas.

35 Para todas las composiciones de vidrio, se observó una capa de óxido de cromo con un espesor de aproximadamente 1 a 2 µm en la interfase. Se constató una excepción para la composición CAS-B2, en la que no se observó ninguna fase intersticial después de un tratamiento a 850 °C de 720 horas, como se puede apreciar en la figura 12, que es una fotografía tomada con el MEB de la interfase entre el vidrio CAS -B2 y una superficie pulida de un sustrato de Crofer®.

40 La interfase entre las juntas y la cerámica YSZ es siempre de buena calidad; no se forma ninguna fase interfacial nueva, ni se observa ninguna interdifusión importante, como se puede observar en la Figura 13, que es un fotografía tomada con el MEB de la interfase entre el vidrio CAS y una superficie de un sustrato de cerámica YSZ.

Al contacto con el Macor®, la adherencia es buena, pero se produce formación de una copa interfacial rica en Al₂O₃, como se puede observar en la Figura 14, que es una fotografía tomada con el MEB de la interfase entre el vidrio CAS y una superficie de un sustrato de Macor®.

5 Para las figuras 13 y 14, el tratamiento térmico se realizó a 850 °C durante 50 horas.

Naturaleza de las fases cristalinas formadas

10 La naturaleza de las fases formadas durante la cristalización depende de la duración del tratamiento, de la temperatura y de la composición química del vidrio inicial.

15 Después del tratamiento térmico para la conformación de la junta, esta se encuentra en un estado completamente cristalizado o en un estado parcialmente cristalizado (cristalino) donde la fase cristalinizada representa más del 50 % de la masa de la junta.

Algunas de las fases presentes en las juntas tratadas se han identificado y se han relacionado en las tablas 12, 13 y 14 siguientes.

20 En las tablas 12, 13 y 14, se han utilizado las notaciones siguientes:

- "x" indica que no se han realizado las medidas;
- "amo" indica que el vidrio es amorfo;
- "U_n" por ejemplo U₆, indica una fase cristalina no identificada que tiene el número n, y U_{n-mayor} o U_{n-menor} indican que esta fase cristalinizada U_n es mayoritaria, respectivamente minoritaria;
- El número de 4 cifras incluido en las tablas 12, 13 y 14 para designar los materiales que constituyen las fases cristalinas formadas, por ejemplo 0302, 0755, corresponde a la llave del código de la ficha material JCPDS de estos materiales, dada en la tabla 15 siguiente.

30 Tabla 12: Fases cristalinas formadas dependiendo de la duración y la temperatura del tratamiento térmico para los vidrios CAS

Vidrio	800°C		850°C		950°C
	50 h.	100 h.	100 h.	720 h.	100 h.
CAS	x	amo	0302 / U ₃ menor	0755 _{menor} / U ₁ mayor	0755 / U ₆ menor
CAS-B	x	amo	0088 / U ₁ mayor	x	x
CAS-B2	x	x	0088 / 0369 / 0755	0088 / 0369 / 0755	x
CAS-Mn	amo	amo	0755 / U ₁ menor	x	x
CAS-Mn2	x	x	x	0755 _{menor} / U ₁ mayor	x
CAS-Mn3	x	x	x	x	x
CAS-Zn	x	0755	x	x	x
CAS-Mn-Cr	x	0755	0755 / 0865 / U ₆ menor	0755 / 0865 / U ₆ menor	x

Tabla 15: Claves y códigos JCPDS de los materiales observados

Clave	Nombre	Fórmula química	Código
0302	Larnita, sin	Ca ₂ SiO ₄	00-033-0302
0755	Gelenita, sin	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	00-035-0755
1257	Silicato de estroncio	SrSiO ₃	00-032-1257
0099	Silicato de estroncio	SrSiO ₃	00-034-0099
2456	Silicato de lantano	La ₂ Si ₂ O ₇	01-072-2456
0865	Aluminosilicato de calcio y manganeso	Ca _{2.43} Mn _{1.29} Al _{1,28} (SiO ₄) ₃	01-078-0865
0369	Silicato de calcio	Ca ₂ SiO ₄	00-029-0369
0088	Wollastonita-2M	Ca ₂ SiO ₃	00-027-0088

Las composiciones de las fases vítreas residuales se estimaron a partir de la composición de los vidrios iniciales suponiendo el proceso de cristalización completo y las fases cristalinizadas conocidas.

Las composiciones extrapoladas y aproximadas (en % molar) de las fases vítreas residuales en las juntas preparadas con las composiciones de vidrio CAS, después del tratamiento térmico a una temperatura de 850 °C durante 50 horas, se proporcionan la tabla 16 siguiente.

- 5 La mayoría de las fases vítreas residuales tienen durabilidad elevada, salvo, puede ser, las fases ricas en B₂O₃ y MnO₂ que serán más viscosas y, por tanto, menos duraderas,

Tabla 16 Composiciones extrapoladas y aproximadas (en % molar) de las fases vítreas residuales en las juntas en las juntas CAS después del tratamiento térmico

10

Composición	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	MnO ₂	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
CAS	0302	80,0 %	40 %					
	0755	50,0 %		50 %				
CAS-B	0088		44,4 %	44,4 %			11,1 %	
	0369		40,0 %	40,0 %			20,0 %	
CAS-B2	0755	46,2 %	50,0 %	46,2 %			7,7 %	
	0755	48,0 %		48,0 %		4,0 %		
CAS-Mn2	0755	46,2 %		46,2 %		7,7 %		
CAS-Mn3	0755	42,9 %		42,9 %		14,3 %		
CAS-Mn-Cr	0755	45,5 %		45,5 %		7,6 %		1,5 %
	0865	33,3 %	9,5 %	55,6 %		0 %		1,6 %
CAS-Zn	0755	43,8 %		50,0 %	6,2 %			

Ejemplo 3:

- 15 En este ejemplo, se realizaron ensayos de estanqueidad por medida de la caída de presión en las juntas vitrocerámicas preparadas con la composición de vidrio "CAS-B2" de acuerdo con la invención.

Preparación de la junta.

- 20 Se utiliza una forma de conformación clásica para la junta de vidrio que consiste en preparar una pasta de vidrio o barbotina compuesta por una mezcla de vidrio triturado con una granulometría de 0 a 20 µm de terpineol, de polivinilbutiral y de etanol.

- 25 Las proporciones máxicas utilizadas para la realización de esta mezcla son 12 % de terpineol, que tiene el papel de dispersante, 6 % de polivinilbutiral y tiene el papel de aglutinante, 12 % de etanol que tiene el papel de disolvente y 70 % de vidrio en polvo. La mezcla obtenida tiene la consistencia de una pasta maleable, fácil de distribuir.

Montaje de estanqueidad y puesta bajo presión.

- 30 El montaje de ensayo utilizado en los ensayos de estanqueidad y puesta bajo presión se esquematiza en las Figuras 17 y 18.

La figura 17 representa el montaje antes de la carga y tratamiento térmico, mientras que la figura 18 representa el montaje después de la carga y el tratamiento térmico.

- 35 El montaje de ensayo está compuesto esencialmente por 3 partes:

- una primera plataforma de Inconel® XC 750 (CET: aproximadamente 15,7 10⁰⁸K⁻¹) (151);
- una segunda plataforma de Inconel* XC 750 (152) dispuesta sobre la primera plataforma (151);
- un disco o zócalo de circonia (153) simulando la celdilla;
- 40 – una carga de gravedad.

- 45 Para realizar un ensayo de estanqueidad, se deposita la barbotina de la junta vitrocerámica (154) preparada como se ha descrito anteriormente entre la primera plataforma (151) y la segunda plataforma (152) de Inconel* XC 750 y entre la segunda plataforma (152) de Inconel® XC 750 y el zócalo de circonia (153). El ensayo se realiza a 800 °C con una carga de gravedad de 38 kg (155) aplicada en frío.

El montaje de la figura 17 se integra en un circuito de puesta a presión alimentado por un circuito de helio que comprende válvulas de regulación, purga y aislamiento, y una celda de carga.

- 50 Colocación de la barbotina

La barbotina de la junta se depositó manualmente en forma de cordones (154) mediante una jeringa sobre las plataformas de Incone 1* XL750 con un diámetro de aproximadamente 50 mm.

5 El zócalo de circonia (153) se depositó a continuación sobre el cordón, después se añadió la carga de gravedad de 38 kg (155) (Figura 18) y el conjunto se introdujo a continuación en un horno NABERTHERM® L120/12 n°177144-1200 °C con paso de la conducción por la parte inferior de la puerta abatible.

Realización del ensayo y resultados

10 Los ensayos de estanqueidad se realizaron a 800 °C; consisten en medir la caída de presión que se produce con el tiempo en el montaje propuesto. El gas utilizado es helio, que se pone en sobrepresión en el montaje por tramos de 50 mbar. Se procede por etapas con 3 series de ensayos a 80 mbar, 100 mbar, y 150 mbar.

El ciclo térmico aplicado al montaje es el siguiente:

- 15
- aumento de temperatura a razón de 0,5° °C/min hasta 400 °C;
 - meseta de temperatura de 120 min a 400 °C para realizar el desaglomerado de los componentes orgánicos;
 - aumento de temperatura a razón de 3 °C/min hasta 850 °C; mantenimiento durante 100 h a 850 °C;
 - descenso de temperatura hasta 800 °C (temperatura de ensayo) a razón de 0,5 °C/min;
- 20
- mantenimiento de la temperatura (800 °C) durante la totalidad de la duración del ensayo.

La tasa de fuga se define mediante la relación siguiente:

$$Q = \frac{\Delta P * V}{t}$$

en la que:

- 25
- Q representa la tasa de fuga en mbar.l.s⁻¹;
 - V representa el volumen considerado en l.
 - ΔP representa la caída de presión en mbar;
 - t representa el tiempo en segundos.
- 30

Se realizaron tres series de ensayos a 80, 100 y 150 mbar.

El gráfico de la figura 19 presenta el conjunto de las medidas realizadas.

35 Estos ensayos de estanqueidad preliminares muestran buenos comportamientos de la junta vitrocerámica en las dos interfases metal/metal y metal/cerámica.

En estos tres ensayos, el regreso a la presión atmosférica se realiza tras apertura de las válvulas de aislamiento del montaje. Los resultados de los ensayos se presentan en las tablas 19 y 20 siguientes.

40 La tabla 19 se refiere a la estanqueidad de la interfase circonia/metal y la tabla 20 se refiere a la interfase metal/metal.

Tablas 19 y 20 que muestran los resultados de los ensayos de estanqueidad de una junta vitrocerámica

45 Tabla 19

Ensayo de estanqueidad - circonia/metal - 800 °C					
N.º	Temp. de ensayo	Delta P fijado	ΔP	Duración	Q
	°C	mbar	mbar	s	mbar.l/s
1	799	80	1	1740	2,09E -04
2	799	100	1	1740	2,09E -04
3	799	150	1	1740	2,09E -04

Tabla 20

Ensayo de estanqueidad - metal/metal - 800 °C					
N.º	Temp. de ensayo	Delta P fijado	ΔP	Duración	Q
	°C	mbar	mbar	S	mbar.l/s
1	799	80	1	1800	2,02E -04
2	799	100	1	1800	2,02E -04
3	799	150	10	1800	2,02E-03

La medida de la tasa de fuga revela una verdadera eficacia de las juntas.

Se observa por tanto que los resultados obtenidos con las juntas de acuerdo con la invención son muy buenos y satisfacen el criterio de estanqueidad solicitado en algunas arquitecturas de "EVHT".

Además, los ensayos realizados con duraciones más prolongadas (300 horas) han mostrado:

- en la interfase metal/metal, un retorno progresivo a la presión atmosférica al cabo de las 300 horas, lo que demuestra una tasa de fuga media de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar.l.s⁻¹ con helio para una presión inicial de 200 mbar a 800 °C,
- en la interfase circonia/metal, una estabilización del delta de presión en aproximadamente 130 mbar y esto para estas 300 horas.

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, May 11-13, 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] documento US-B1-6.532.769
 [8] Meinhardt KD et al., Journal of Power Sources, 182, (2008), 188-196
 [9] Ley KL et al., Journal of Material Research, 11 (6), (1996),1489-1496
 [10] Geasee P, Thesis, Berlin, (2003), ISBN 3-8325-0301-3
 [11] Lahl et al., journal of Material Science, 35, (2000), 3089-3096
 [12] Bahadur D et al., Journal of the Electrochemical Society, 151 (4), (2004), A558-A562
 [13] Flügel A et al., Journal of the Electrochemical Society, 154 (6), (2007), A601-A608
 [14] Pascual et al., Journal of Power Sources, 169, (2007), 40-46
 [15] documento US-A1-2008/0090715
 documento WO-A2-2007/120546
 documento WO-A1-99/54131
 documento WO-A1-2006/069753
 documento US-B2-6.828.263

REIVINDICACIONES

1. Composición vitrocerámica caracterizada por que se selecciona del grupo constituido por:

- 5
- Una composición (A) constituida en porcentajes molares por:
 - 36 a 43 % de SiO₂, preferentemente del 36 al 42 % de SiO₂;
 - 9 a 13 % de Al₂O₃, preferentemente del 9 al 12 % de Al₂O₃;
 - 38 a 50 % de CaO; y por uno o varios óxidos adicionales seleccionados entre los óxidos siguientes en los
- 10
- porcentajes molares siguientes:
 - 4 a 5 % de ZnO;
 - 2 a 9 % de MnO₂;
 - 2 a 6 % de B₂O₃;
 - 2 a 4 % de TiO₂;
- 15
- y una composición (A9) constituida en porcentajes molares por 37,74 % de SiO₂; 9,43 % de Al₂O₃; 47,17 % de CaO; 4,72 % de MnO₂ y 0,94 % de Cr₂O₃.

20 2. Composición vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, que al finalizar su elaboración y antes de cualquier tratamiento térmico solamente está constituida por una fase vítrea amorfa.

25 3. Composición vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende más del 50 % en peso de fase cristalina y preferentemente el 100 % en peso de fase cristalina, después de su mantenimiento en reposo a temperatura de 600 °C a 1000 °C, especialmente de 700 a 950 °C, por ejemplo de 800 °C a 900 °C, más precisamente de 800 °C a 850 °C, con una duración superior a 1 hora, preferentemente de 50 horas a 720 horas, aún más preferentemente de 50 a 100 horas, llegándose a dicho intervalo de temperatura aplicando una o varias rampa(s) de aumento de temperatura a razón de 0,5 a 3 °C/minuto.

30 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición (A) se selecciona entre las composiciones A1, y A4 a A12 presentadas en la tabla siguiente

Tabla 1

	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		ZnO		MnO ₂		B ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		TiO ₂	
	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.	% mol.	% masa.
A1 (CAS)	40,00	38,60	10,00	16,37	50,00	45,03										
A4 (CAS B)	39,02	37,55	9,76	15,93	48,78	43,80					2,44	2,72				
A5 (CAS B2)	38,18	36,55	9,52	15,51	47,62	42,64					4,76	5,29				
A6 (CAS Mn2)	39,02	37,53	9,76	15,92	48,78	43,78			2,44	2,77						
A7 (CAS Mn)	38,10	36,52	9,52	15,49	47,62	42,60			4,76	5,39						
A8 (CAS Mn3)	36,36	34,65	9,09	14,70	45,45	40,42			9,09	10,23						
A9 (CAS Mn_Cr)	37,74	35,69	9,43	15,14	47,17	41,64			4,72	5,27			0,94	2,26		
A10 (CAS Zn)	38,10	36,23	9,52	15,37	47,62	42,27	6,14									
A11 (CAS2B)	41,46	38,71	11,76	18,62	39,48	34,40					5,09	5,51			2,22	2,75
A12 (CAS2B)	42,4	39,81	12,02	19,15	40,37	35,38					5,20	5,66				

5. Composición vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se presenta en forma de polvo.
6. Procedimiento de ensamblaje de al menos dos piezas, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:
- 5 a) se ponen en contacto las piezas con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- 10 b) se calienta el conjunto formado por las piezas y la composición observando una rampa de temperatura o varias rampas de temperatura, opcionalmente separada(s) o interrumpida(s) por uno o varios tramo(s) de temperatura, a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,5 y 3 °C/min, hasta una temperatura T1 suficiente para ablandar la composición para formar una junta entre las piezas; después se mantiene el conjunto a una temperatura T2, inferior igual a T1, suficiente, y con una duración suficiente para que la composición se solidifique y comprenda más del 50 % en peso de fase cristalina y preferentemente comprenda el 100 % en peso de fase cristalina;
- 15 c) se enfría el conjunto formado por las piezas y la junta hasta temperatura ambiente o la temperatura de funcionamiento.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el conjunto formado por las piezas y la composición se mantiene en reposo a una temperatura T2 de 600 °C a 1000 °C, especialmente de 700 °C a 950 °C, por ejemplo de 800 a 900 °C, más precisamente de 800 °C a 850 °C, con una duración superior a 1 hora, preferentemente de 50 horas a 720 horas, aún más preferentemente de 50 horas a 100 horas.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición se lleva a cabo formando un polvo de la composición, teniendo preferentemente este polvo una granulometría inferior a 20 µm, poniendo este polvo en suspensión en un aglutinante orgánico para obtener una pasta y revistiendo al menos una superficie de las piezas en ensamblar con la pasta obtenida.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que antes de alcanzar la temperatura T1, se observa un reposo a una temperatura T3 suficiente con una duración suficiente para eliminar el aglutinante orgánico, por ejemplo, se observa un reposo a una temperatura T3 de 300 a 500 °C, por ejemplo 400 °C, con una duración de 60 a 180 minutos, por ejemplo 240 minutos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que durante la etapa b), se realiza el protocolo siguiente: ascenso a 0,5 °C/minuto desde la temperatura ambiente, meseta a 400 °C durante 120 minutos, ascenso a 3 °C/minuto desde 400 °C; meseta a 800-950 °C durante de 50 horas a 120 horas, descenso a razón de 3 °C/minuto hasta la temperatura ambiente o la temperatura de funcionamiento.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que la etapa de puesta en contacto de las piezas con la composición se lleva a cabo preparando una pieza de vidrio que tenga la forma de la junta a conformar, y después colocando en su sitio esta pieza entre las superficies de las piezas a ensamblar.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha pieza de vidrio se puede preparar compactando y posteriormente sinterizando un polvo de la composición en un molde conformado según la pieza de vidrio.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha pieza de vidrio es un bloque de vidrio macizo preparado por colada directa de la composición en fusión en un molde conformado según la pieza de vidrio.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que las piezas a ensamblar son de un material seleccionado entre metales; aleaciones metálicas; materiales cerámicos; y los materiales compuestos que comprenden varios entre los anteriormente mencionados.
- 50 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en el que las al menos dos piezas a ensamblar son de dos materiales diferentes.
- 55 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que las al menos dos piezas a ensamblar son las piezas de un electrolizador de alta temperatura "EHT" o de una pila de combustible a alta temperatura "SOFC".
- 60 17. Utilización de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para una junta en un aparato que funciona a altas temperaturas, por ejemplo de 600 °C a 1000 °C.
18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, en un ensamblaje.
- 65 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en un electrolizador de alta temperatura o en una pila de combustible de alta temperatura.

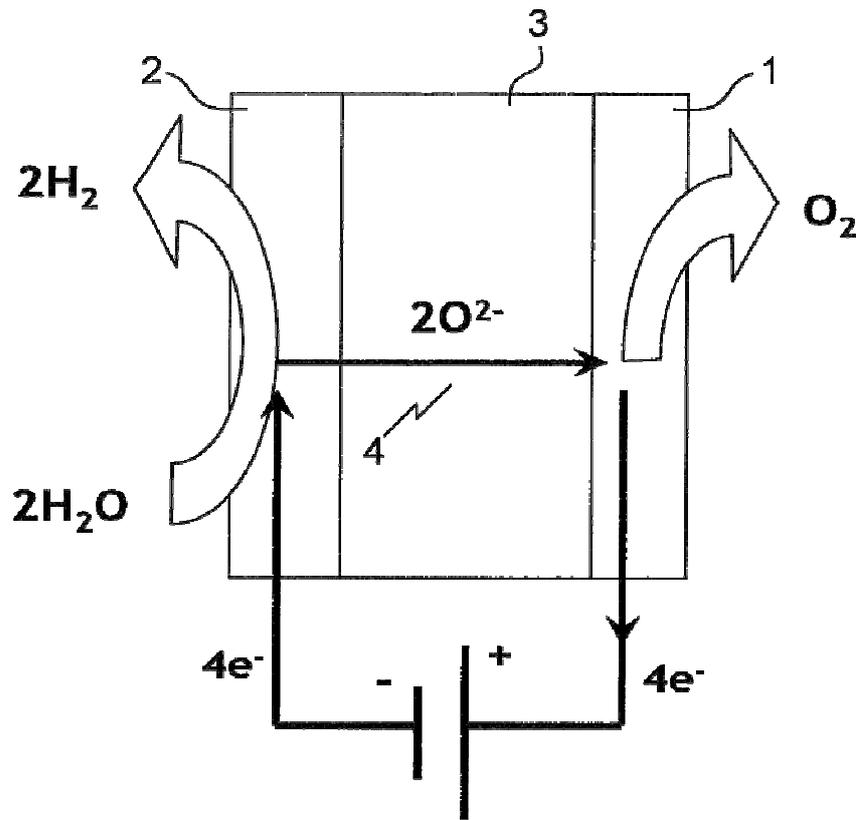


FIG.1

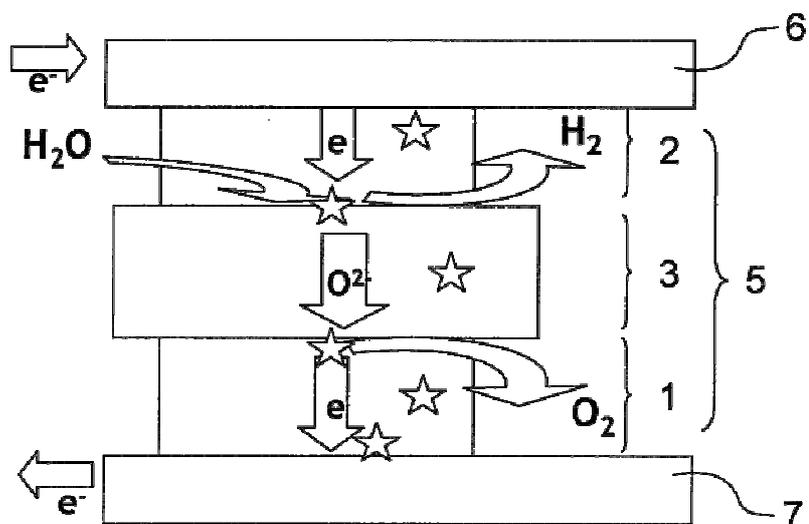


FIG.2

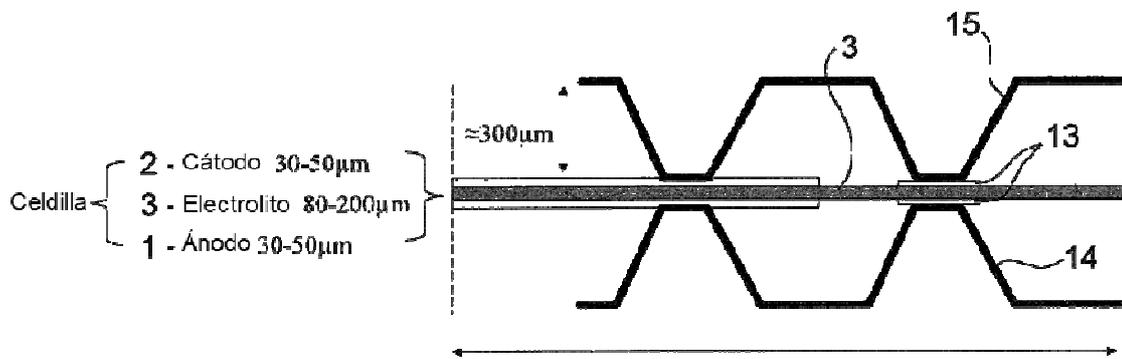
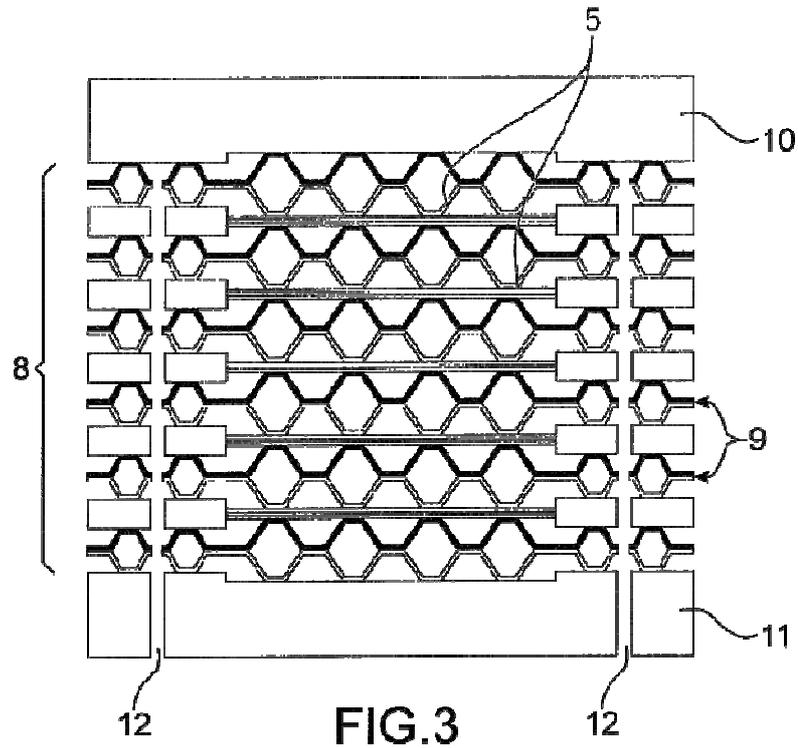


FIG. 4

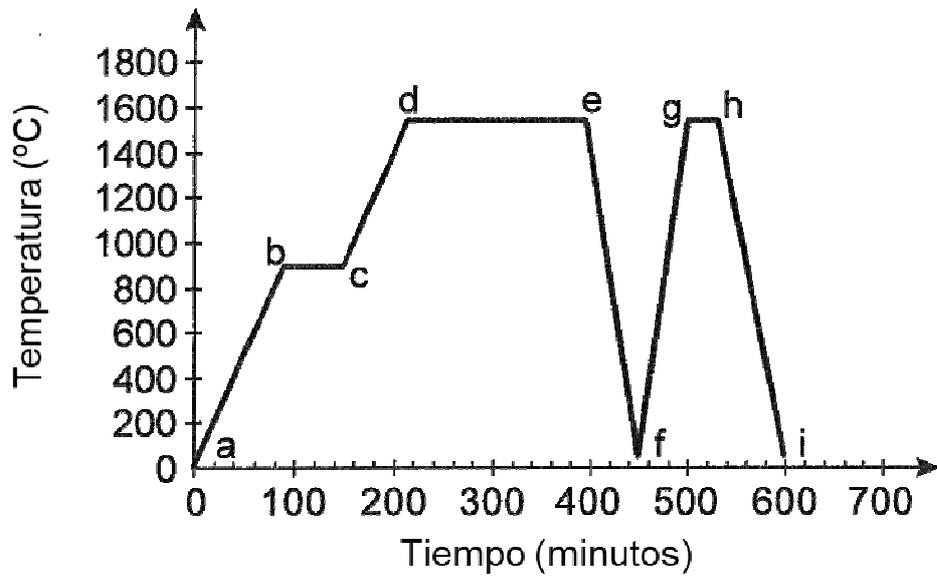


FIG.5

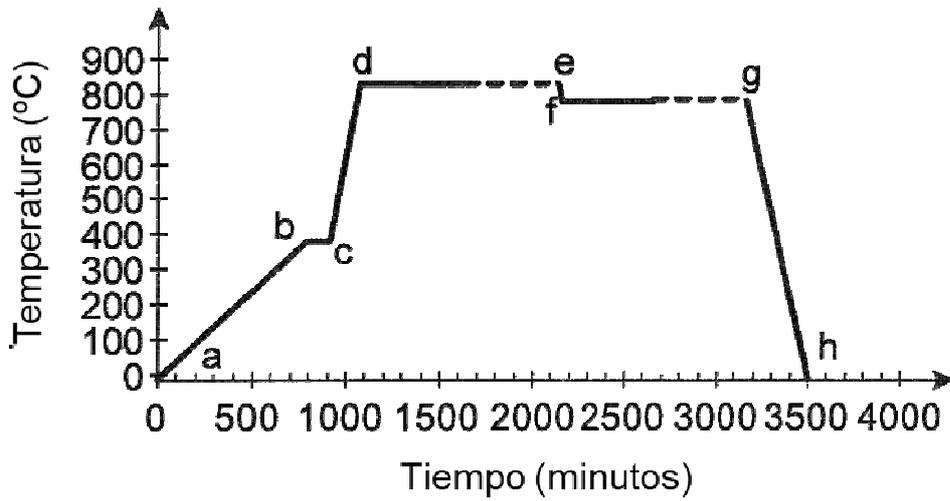


FIG.6

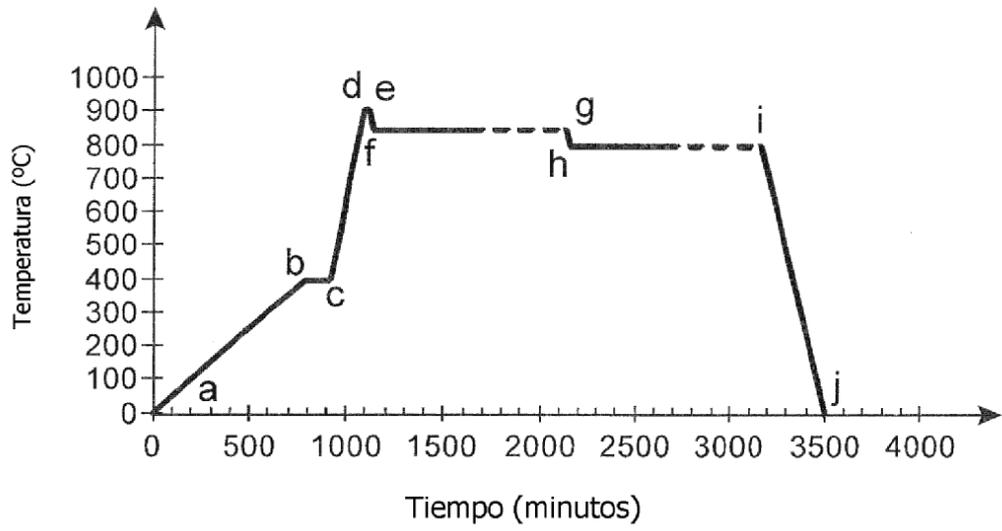


FIG.7

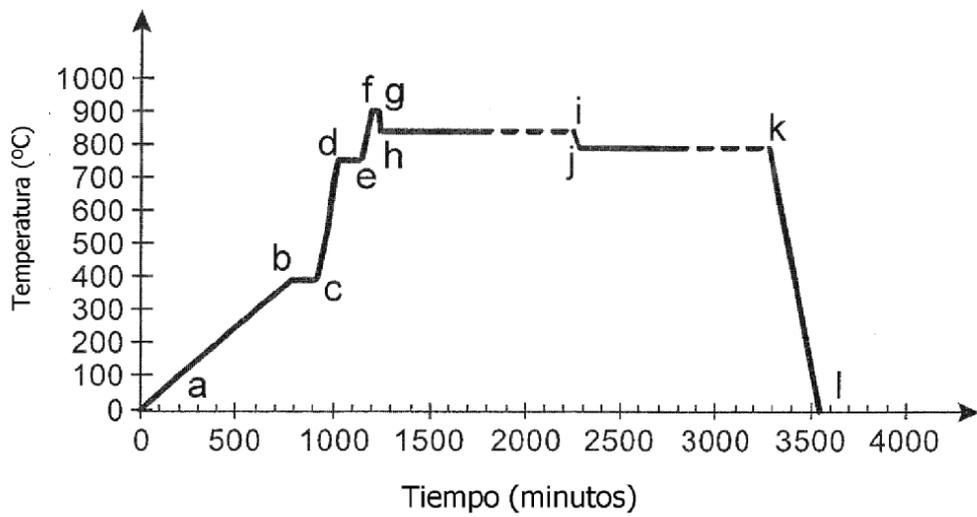


FIG.8

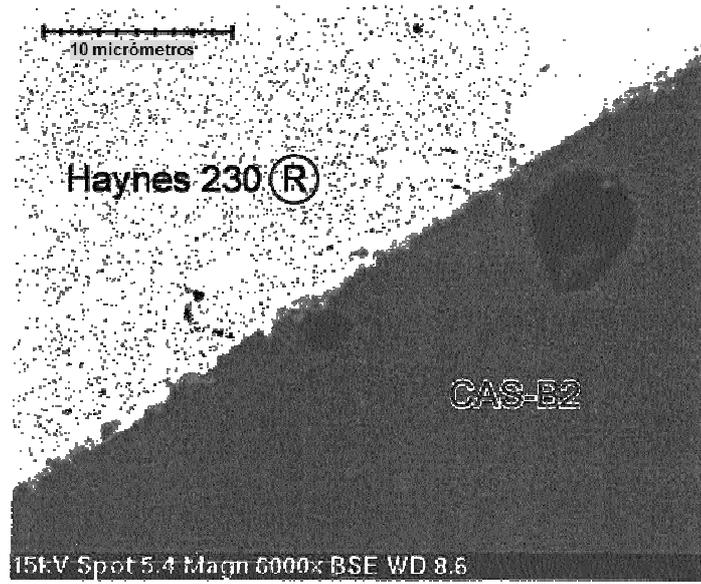


FIG. 9

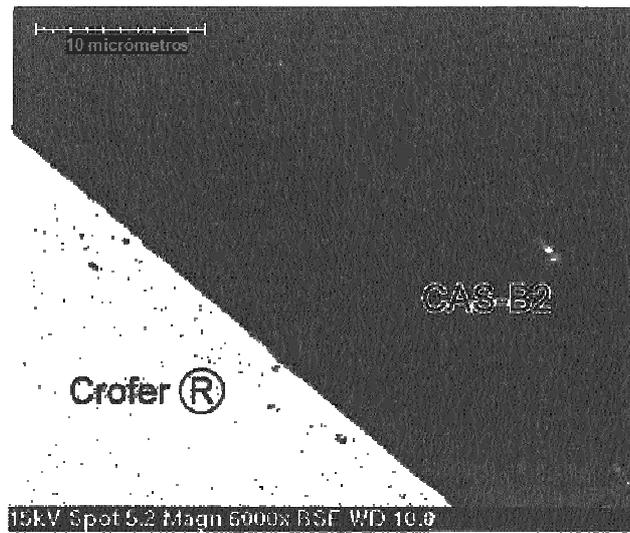


FIG.12

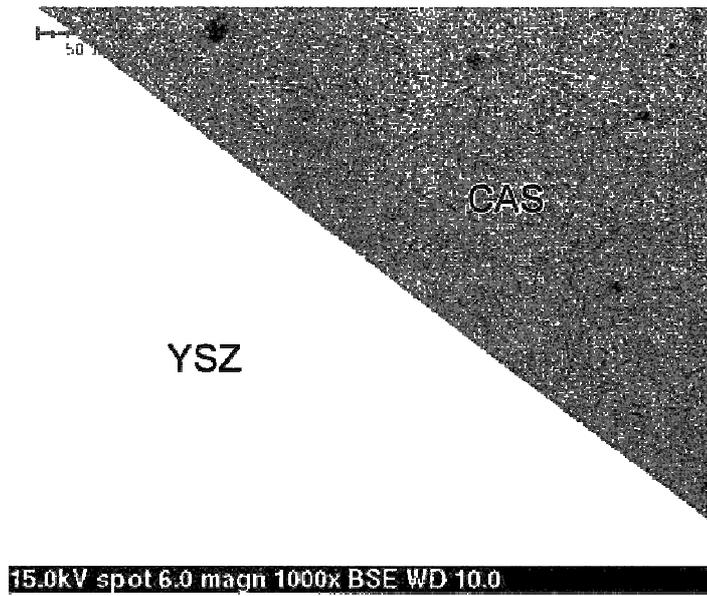


FIG.13

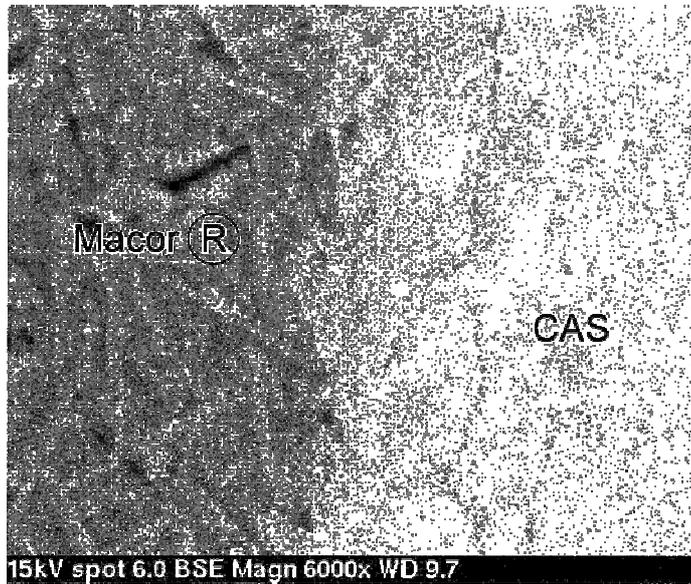


FIG.14

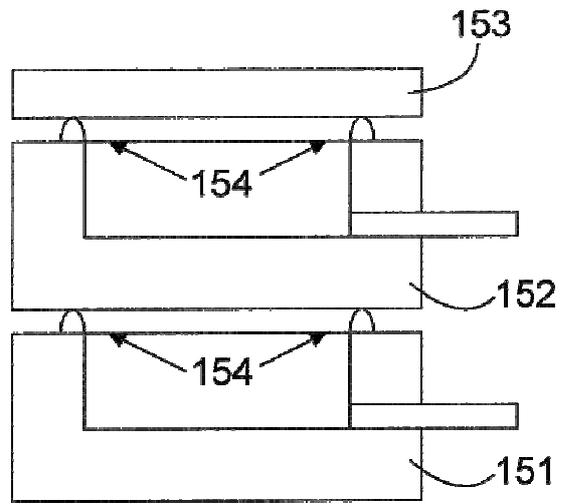


FIG.17

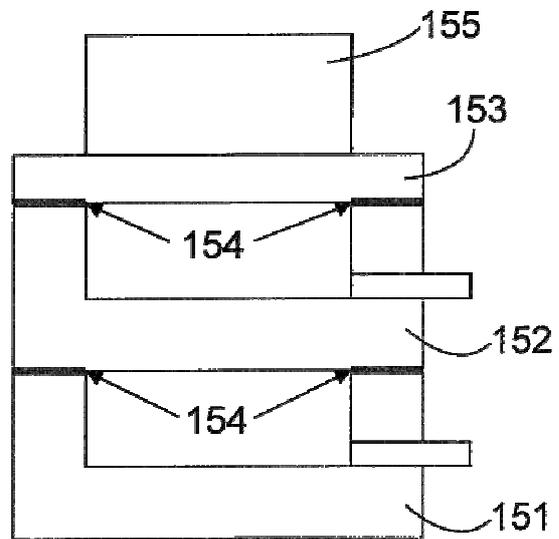


FIG.18

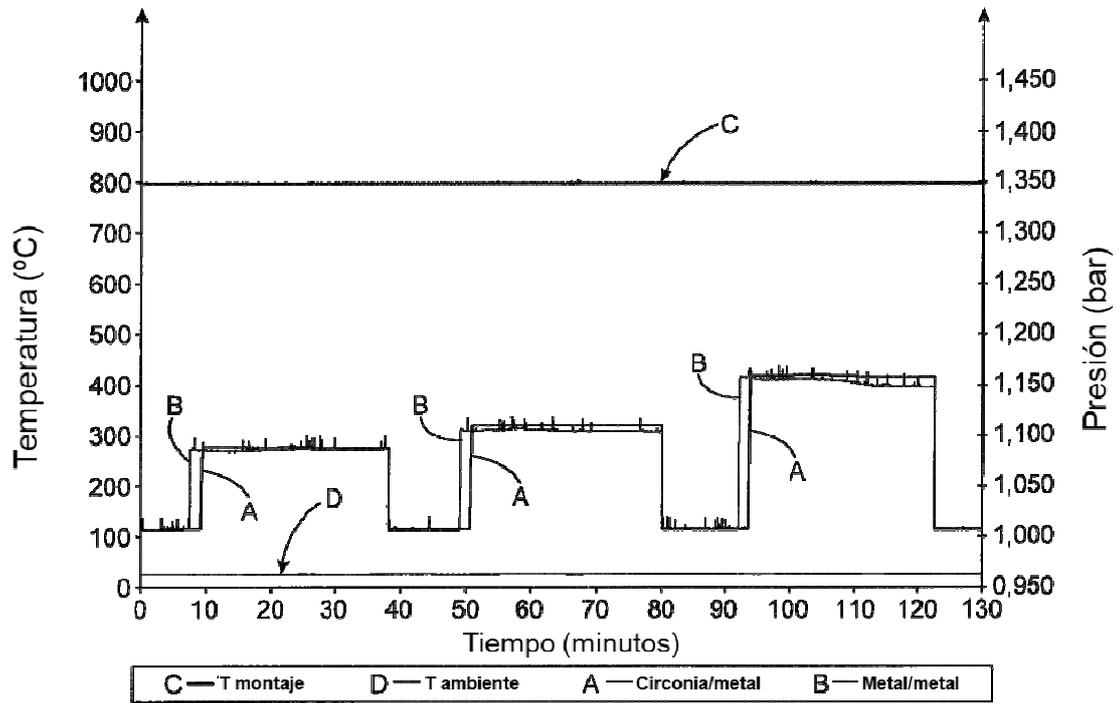


FIG. 19