

PATENTE DE INVENCION

Cas 309.

35077

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento para depositar sobre un soporte una capa delgada de un electro_lito sólido cerámico"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE, entidad francesa, residente en 5, rue Michel-Ange, Paris, Francia.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para depositar sobre un soporte una capa delgada de un electrolito sólido cerámico.

Se sabe que resulta ventajoso para las pilas de combustible de electrolito sólido que funcionan a eleva-

5.



da temperatura, dicho de otro modo las pilas en las que el electrolito se constituye por una capa de material ce rámico conductor de los iones oxígeno, que dicha capa ten ga un espesor tan reducido como sea posible permaneciendo a la vez estanca a los gases.

5.

En efecto, los electrolitos sólidos que pueden emplearse industrialmente en tales pilas, presentan una resistividad relativamente elevada del orden de varias

decenas de ohms por centímetro para una temperatura de

10.

funcionamiento de la pila de 800°C aproximadamente. Así pues resulta ventajoso disponer de una capa de electrolito tan delgada como sea posible, a fin de reducir al mínimo las pérdidas ohmicas en la pila, habida cuenta de que las pérdidas tienen una gran importancia para el ren dimiento de la pila. De esta forma, un electrolito que

15.

tiene una superficie de 1 cm^2 , un espesor de 0,1 cm y una resistividad de 20 ohms por centímetro, y, por ende, una resistencia de 2 ohms, provoca una caída de tensión de 0,2 voltios cuando es atravesado por una corriente de 0,1 amperios.

20.

La tensión de la pila, en circuito abierto, al ser de 1 voltio aproximadamente, tiene como resultado una pérdida de potencia del 20%.

Además, la potencia específica de la pila, es de cir la energía que puede producir por unidad de superficie, aumenta entre amplias proporciones cuando el espesor del electrolito disminuye. Así pues, el electrolito que tiene las características descritas anteriormente, permite la obtención de una potencia específica de 0,125 vatios por centímetro cuadrado, cuando el elemento funciona bajo

25.

30.



una diferencia de potencial de 0,5 voltios, es decir a la mitad de tensión en circuito abierto de la pila, y ello, bien entendido, suponiendo que la capa de electrolito sea completamente estanca y que no exista sobreten
5. sión catódica ni tampoco sobretensión anódica. Siguiendo esta misma hipótesis y con el mismo electrolito pero teniendo éste un espesor de 0,1 mm, se consigue obtener, en las mismas condiciones de funcionamiento una potencia específica de 1,25 vatios por centímetros cuadrados e incluso se podrían obtener 12,5 vatios por centímetro cuadrado, reduciendo el espesor del electrolito a 10 micras.

Es evidente, pués, que las capas de material cerámico de electrolito de espesor tan delgado como las indicadas anteriormente, no presentan una resistencia mecánica suficiente y deben ser soportadas por un substrato que asegure al elemento de pila la solidez necesaria.
15.

Se realizan entónces elementos de pila, como se describe especialmente en la patente suiza número 415.773, en los que el electrolito está en estado de una capa delgada, recubriendo un soporte apropiado cuya misión esencial consiste en conferir la resistencia mecánica necesaria a la pila.
20.

Se conocen ya dos procedimientos para efectuar el depósito de las capas delgadas de material cerámico sobre los soportes.
25.

Uno de estos procedimientos consiste en proyectar sobre el soporte una cantidad conveniente de granos en fusión del material cerámico a depositar. Esta proyección se efectúa por medio de un soplete ordinario, especialmente oxi-acetilénico, o un soplete de plasma. Este
30.



- procedimiento presenta el inconveniente de no permitir la obtención de capas estancas de un espesor inferior a 0,2 mm. Además, como el soporte es inevitablemente llevado a temperatura elevada, este procedimiento no es aplicable con ciertos soportes de bajo punto de fusión, especialmente con ciertos metales empleados como electrodo de pila de combustible, en particular la plata. Además, dado que la sustancia a depositar debe ser empleada en estado de un polvo de una granulometría bien definida, polvo cuya mayor parte se pierde durante la proyección, el rendimiento de este procedimiento es muy reducido y su coste es elevado.
- 5.
- 10.

- El otro procedimiento consiste en provocar, al menos, una reacción en fase vapor que permite, a partir de sustancias de partida convenientemente elegidas, formar directa y progresivamente sobre la superficie del substrato la capa de material cerámico de la composición deseada. Como una formación tal se efectúa por mediación de gérmenes de materia de reducidas dimensiones, es posible, eligiendo convenientemente las condiciones de la reacción, depositar así capas estancas muy delgadas de materia formada de granos extremadamente pequeños. Este procedimiento permite la obtención de capas estancas de algunas micras de espesor, pero presenta, a la vez, ciertos inconvenientes que perjudican su utilización industrial para el depósito de capas delgadas de electrolitos sólidos sobre un soporte de elemento de pila de combustible.
- 15.
- 20.
- 25.

- Uno de estos inconvenientes es la extrema complejidad de la puesta en práctica de este procedimiento, es-
- 30.



pecialmente en el caso en que se desee aplicarle en el depósito del electrolito sólido que mas interesa para el uso en las pilas de combustible, a saber el óxido mixto a base de óxido de circonio y al menos un óxido estabilizante. En efecto, en este caso, es necesario provocar simultáneamente la reacción de varias sustancias químicas, con velocidades de reacción convenientes para permitir la obtención de la composición deseada.

Además dado que los compuestos volátiles de cir-
conio y de metales estabilizantes, especialmente de tie-
rras raras, que es preciso utilizar, en particular los
halogenuros, ejercen en las condiciones necesarias para
las reacciones en fase vapor, a saber temperaturas del
orden de 1.000°C, una acción corrosiva sobre numerosos
substratos, especialmente sobre los metales; tal proce-
dimiento experimenta igualmente restricciones en la elec-
ción de los substratos.

El procedimiento según la presente invención
permite obviar los inconvenientes citados. Se caracteri-
za por la sucesión de operaciones siguientes:

- Se hace conductor electrónico al menos una sustancia destinada a formar la capa de electrolito.
- A continuación se coloca esta sustancia en un recinto bajo vacío sobre al menos un soporte conductor que se une a, como mínimo, un ánodo de aceleración de haz electrónico de tal forma que aquel sea llevado al potencial de éste.
- Se bombardea dicha sustancia por, al menos, un haz de electrones focalizado, aumentando la energía del haz a fin de llevar progresivamente la sustancia bom-



bardeada a una temperatura próxima a la de fusión.

- Se mantiene esta temperatura durante el tiempo necesario para la obtención, mediante evaporación progresiva, de una capa de electrolito de espesor deseado, sobre un soporte dispuesto en el recinto.
- 5.

- En otros términos el procedimiento característico de la invención consiste en hacer previamente conductor eléctrico a la sustancia que constituye el electrolito sólido cerámico, o las sustancias destinadas a formar el electrolito, y en bombardear a continuación, bajo vacío prolongado, esta sustancia o sustancias mediante un haz de electrones a fin de vaporizarla en un recinto que encierra igualmente el soporte sobre el que se desea depositar la capa de electrolito.
- 10.
- 15.

- El dispositivo que se puede emplear para el bombardeo es, por ejemplo, un cañón de electrones de haz focalizable, de un tipo de por sí conocido y que no solicita modificación alguna particular para ser utilizado en la realización del procedimiento según la invención.
- 20.

- El dibujo adjunto representa esquemáticamente, y a título de ejemplo, una parte del dispositivo utilizado para la realización del procedimiento. Este dispositivo conocido de por sí no forma el objeto de la invención; está representado solamente para facilitar la comprensión del procedimiento.
- 25.

En este dibujo:

- La figura 1, representa esquemáticamente el dispositivo de bombardeo por un haz electrónico focali-
- 30.



zado, en el caso en que la sustancia bombardeada esté bajo forma de una barra.

La figura 2, que es una vista parcial del dispositivo de la figura 1, representa la forma de realización empleada en una variante del procedimiento, en la que la sustancia bombardeada está bajo la forma de polvo.

La figura 3, representa esquemáticamente el dispositivo utilizado en otra variante del procedimiento en la que se hace conductora la sustancia a bombardear sometiénola a la acción de una haz de electrones no focalizados.

Con referencia a la figura 1: la barra 1 constituida por la sustancia a bombardear, por ejemplo óxido de circonio estabilizado por 10 moles % de óxido de iterbio y previamente hecho conductor electrónico, según una de las formas previstas de cualquiera de las variantes del procedimiento, se dispone sobre un soporte 2, de un metal refractario, especialmente tungsteno o molibdeno, unido al ánodo acelerador 3 de un cañón de electrones de haz focalizable del que sólomente se han representado esquemáticamente ciertas partes en la figura 1, estando así dicho soporte 2 al mismo potencial, por ejemplo potencial cero, que dicho ánodo acelerador 3. El conjunto, así como el soporte 4, destinado a recibir la capa de electrolito, se sitúa en el seno de un recinto (no representado) en el que puede mantenerse un vacío prolongado, eventualmente de 10^{-10} torr.

La puesta en práctica del procedimiento se efectúa de la forma siguiente:



Después de haber hecho el vacío en el recinto a un valor comprendido entre 10^{-4} y 10^{-10} torr se dispara el haz de electrones 5 estableciendo entre el cátodo 6 y el ánodo acelerador 3 del cañón de electrones, la diferencia de potencial de aceleración - HT y estableciendo la corriente de calentamiento en el filamento de calentamiento 7. Se focaliza el haz de electrones sobre el blanco 1 por medio del dispositivo de focalización 8, a un diámetro comprendido entre 0,1 y 10 mm y se aumenta progresivamente la energía del haz de electrones aumentando la intensidad de dicha haz y la diferencia de potencial de aceleración - HT.

La temperatura del blanco se eleva progresivamente y alcanza un valor justo inferior al de su punto de fusión para una diferencia de potencial de aceleración del orden de 2.000 a 4.000 voltios. Se mantiene este último valor, a fin de prolongar la evaporación de la sustancia bombardeada durante el tiempo necesario para la obtención del espesor deseada de la capa.

Debe observarse que el circonio pasa entonces al estado pastoso sin llegar a ser líquido.

Los soportes 4 sobre los que se deposita una capa de electrolito, pueden ser en número y de forma cualesquiera. Pueden constituirse especialmente por placas o tubos. Si no se desea sobrepasar un espesor del orden de una micra para la capa de electrolito, no es necesario prever un dispositivo particular ni para calentar estos soportes, ni para enfriarlas, ya que el depósito se opera entonces de forma completa a



la temperatura ambiente. Sin embargo, si se desean obtener capas de buena calidad de un espesor superior a una micra, es indispensable calentar los substratos a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C. Teniendo esta precaución, pueden obtenerse capas adherentes y estancas de un espesor que puede alcanzar 10 a 20 micras.

Para estos soportes, se utilizarán indistintamente metales o materiales cerámicos, porosos o no, especialmente tubos porosos de acero inoxidable o de óxido mixto $ZrO_2 + CaO$. Además de estos materiales, pueden utilizarse igualmente como substrato, otros metales tales como el níquel, el cobalto, la plata, o aleaciones que contienen, al menos, dos de los metales siguientes: hierro, níquel, cobalto, o incluso óxidos mixtos conductores, tales como el óxido de níquel adicionado de óxido de litio, o cerámicos, tales como Al_2O_3 , MgO , ThO_2 , ZrO_2 , estabilizados por, al menos, un óxido alcalino-térreo o un óxido de tierra rara. Es de observar que estos soportes no deben encontrarse a una distancia inferior a 10 cm del punto de impacto del haz de electrones sobre el blanco. En efecto, si esta condición no se cumple, la capa obtenida no es homogénea. Naturalmente es de observar que se efectuará, preferentemente, el depósito sobre un substrato conveniente para la utilización posterior en un elemento de pila de combustible. Con tal fin, puede emplearse, por ejemplo, el acero "501 IMPHY" que contiene 50% en peso de níquel y 1% en peso de cromo, o incluso la espinela de magnesio y de aluminio.



5. Resulta particularmente ventajoso, con fines de obtener un depósito homogéneo, disponer los substratos tangencialmente a la esfera definida por Knudsen, es decir la esfera centrada sobre la normal al blanco en el punto de impacto y tangente a este blanco.

10. La velocidad de evaporación depende naturalmente de la potencia del cañón y puede elegirse entre dos valores extremos muy diferentes uno de otro. En cuanto a la velocidad de condensación no debe ser cualquiera si se desea obtener una capa homogénea, y dependen de la dimensión de la esfera de Knudsen elegida, así como de la velocidad de evaporación. Los mejores resultados se obtienen con una velocidad de condensación aproximadamente mil veces más pequeña que la velocidad de evaporación.

15. Cuando se mantienen, durante la condensación, los substratos a la temperatura ambiente, se obtiene una capa estanca constituida por cristalitas que tienen una dimensión media próxima a 150 \AA . En estas condiciones, a fin de obtener una capa estanca,

20. la velocidad máxima de condensación no debe sobrepasar $1/2$ micras al minuto y el espesor de la capa no debe exceder de 1 micra. Si se mantienen los substratos a 300°C durante la condensación, se puede formar una capa estanca y adherente constituida por cristalitas de 400 \AA , con

25. una velocidad de crecimiento de esta capa que pueden alcanzar 1,5 micras por minuto. El espesor máximo de una capa tal puede, en estas condiciones, alcanzar 10 a 20 micras. No se obtiene una mejora sensible si se disminuye la velocidad de condensación. A velocidades de

30. condensación superiores a 1,5 micras por minuto, la ca-



1968

pa obtenida presenta esfuerzos mecánicos susceptibles de provocar la ruptura.

Las sustancias a evaporar se eligen naturalmente entre las que constituyen la capa de electrolito a formar, a saber: el óxido de circonio y los óxidos metálicos divalentes o trivalentes que estabilizan la fase cúbica del óxido de circonio, es decir que forman con el óxido de circonio soluciones sólidas cúbicas.

Es de observar que en las soluciones sólidas cúbicas que comprenden un óxido estabilizante en solución en el óxido de circonio, el óxido estabilizante no se evapora a la misma velocidad que el óxido de circonio, pero se evapora, en general más de prisa que este último óxido. Tal es el caso por ejemplo de las soluciones sólidas de óxido de circonio y de óxido de iterbio. De esta forma, si se comienza a evaporar una barra fritada constituida por el óxido mixto $ZrO_2 + Yb_2O_3$, de composición 90 moles % de ZrO_2 y 10 moles % de Yb_2O_3 , la capa delgada obtenida tendrá una composición más rica en Yb_2O_3 que la de la barra de partida, dicho de otro modo contendrá más de 10 moles % de Yb_2O_3 , todo ello al menos si no se evapora más que una parte de la barra. La composición de la capa obtenida en tales condiciones es próxima a 79 moles % de ZrO_2 y 21 moles % de Yb_2O_3 . La composición de la barra tiende a empobrecerse en Yb_2O_3 durante el bombardeo. Este fenómeno depende mucho del estabilizante; es menos acusado en el caso del óxido de erbio para el cual una proporción de 10 moles % en el material constitutivo del blanco conduce a una proporción de 10,5 moles % sobre el substrato. En el caso del óxido



- de disprosio, el efecto es igualmente poco marcado, 8 moles % en el blanco corresponden a 11 moles % sobre el substrato. En el caso de una mezcla de estabilizantes constituida por una proporción bastante fuerte de óxidos de erbio y de disprosio y que contiene además una cantidad notable de Yb_2O_3 , se obtiene una capa cuya composición es muy próxima de la del blanco. Si se desea obtener una capa de electrolito de composición bien determinada, se procederá según uno de los métodos operatorios siguientes, que constituyen cada uno una variante del procedimiento según la invención.
- 5.
 - 10.

- El primer método operatorio consiste en provocar un desplazamiento relativo entre la sustancia bombardeada y el haz de electrones, a fin de obtener un barrido de la superficie de la sustancia bombardeada, y ello ya sea desplazando el haz, dejando a la vez la superficie bombardeada fija, o bien dejando el haz fijo y desplazando la sustancia bombardeada. Los medios para desplazar el haz y la sustancia bombardeada son conocidos. Consisten, por ejemplo, en el caso de haz, en un dispositivo de deflexión que puede ser el mismo que el dispositivo empleado para focalizar el haz. Resulta particularmente ventajoso hacer efectuar al haz un desplazamiento lento en espiral, por ejemplo a la frecuencia de repetición de un ciclo por segundo, con una velocidad angular constante de 100 vueltas por segundo. De esta forma se obtiene un efecto de calentamiento más enérgico en el centro de la espiral, lo que forma en la muestra una depresión que desempeña la misión de auto-crisol.
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



El método operatorio considerado es especialmente útil cuando la sustancia a bombardear es una barra fritada de óxido mixto ZrO_2 + óxido estabilizante, que posee la composición que se desea obtener en la capa de electrolito. En virtud del barrido, el equilibrio entre la región bombardeada y las capas subyacentes y próximas no tiene tiempo de establecerse y la composición de la parte de la sustancia evaporada en cada instante no tiene tiempo de empobrecerse, ya sea en óxido estabilizante, en el caso en que este último sea más volátil que el óxido de circonio, o bien en óxido de circonio en el caso en que éste sea más volátil que el óxido estabilizante.

Otro método operatorio consiste en emplear bajo forma de polvo la sustancia a bombardear, sustancia que tiene la misma composición que el electrolito deseado, y en llevar el polvo sobre el soporte conductor, en el lugar en donde es golpeado por el haz de electrones, a medida de su evaporación. Se puede hechar el polvo a la velocidad deseada, por ejemplo por medio de una tolva de vertido. De esta forma, cada grano es completamente evaporado y la composición de la capa de electrolito depositada es idéntica a la de la sustancia evaporada. Esta variante se pone en práctica, por ejemplo, por medio del dispositivo representado en la figura 2.

Como se observa en esta figura el polvo de sustancia a hacer conductor se vierte por medio de la tolva 11, en el punto de impacto del haz de electrones 5, sobre el soporte 9 de material refractario, espe-



cialmente de molibdeno o tungsteno, que descansa a su vez sobre un soporte enfriado 10, por ejemplo, un soporte de cobre enfriado por una corriente de agua, desempeñando la misma función el conjunto del soporte 9 y del soporte 10 que el soporte 2 de la figura 1 y formando parte el conjunto de un dispositivo análogo al de la figura 1, y que funciona de la misma forma.

- Un tercer método operatorio consiste en bombardear no una sino, como mínimo, dos sustancias destinadas a formar la capa de electrolito, por ejemplo un óxido mixto ZrO_2 + óxido estabilizante, de composición idéntica a la de la capa de electrolito a formar, y óxido de circonio puro. Regulando convenientemente la energía del bombardeo aplicado a cada una de las sustancias, se puede obtener que su evaporación se efectuó a la velocidad necesaria para la obtención de la composición deseada en la capa.

- Cada una de las sustancias puede ser bombardeada por un haz de electrones particular o bien utilizar un solo haz de electrones que se desplaza por los medios conocidos, a fin de golpear alternativamente, durante el tiempo deseado, cada una de las sustancias a bombardear. En este caso, puede hacerse variar a voluntad la energía del haz electrónico, por ejemplo mediante un electrodo de Wehnelt, independientemente de la tensión aplicada.

- Para hacer conductor electrónico la sustancia a bombardear, se procederá según cualquiera de las formas siguientes, las cuales constituyen variantes que tiene por efecto reducir parcialmente dicha



sustancia, lo que confiere a ésta la propiedad, que no posee en estado normal, de conducir los electrones.

- Según una primera variante de realización, se calienta la sustancia a una temperatura de, al menos, 1.500°C, con un gas reductor, durante algunas horas. Como gas reductor se utilizará por ejemplo hidrógeno, óxido de carbono o una mezcla de estos dos gases, siendo la presión parcial de oxígeno en el gas o la mezcla de gas reductor inferior a 10^{-10} torr.
- 5.
10. Según una segunda variante de realización, se hace pasar a través de la sustancia, que tiene por ejemplo la forma de una barra fritada, una corriente eléctrica durante un tiempo suficiente y bajo una diferencia de potencial conveniente, calentando a la vez a una temperatura superior a 800°C con un gas reductor o una mezcla de gases reductores de idéntica naturaleza a los empleados en la primera variante de reducción parcial.
- 15.
20. Según una tercera variante de realización, que es la que permite obtener los mejores resultados, se lleva a una temperatura de, como mínimo, 300°C, al menos un punto de la sustancia que se desea hacer conductora y se la bombardea, bajo una presión inferior a 10^{-4} torr, por un haz de electrones no focalizado o focalizado de gran diámetro, acelerado según una tensión comprendida entre 1.500 y 2.000 voltios, durante el tiempo necesario para la transmisión de una cantidad de energía eléctrica suficiente para obtener la conductividad eléctrica que permite el bombardeo electrónico ulterior de la sustancia en las condiciones de evaporación. Se ha comprobado que la cantidad de electricidad que es necesaria trans-
- 25.
- 30.



26 DIC. 1958

mitir a la sustancia en estas condiciones es, de al menos 10 culombios por gramo de sustancia.

Esta tercera variante de realización se puede poner en práctica por medio del dispositivo representado en la figura 3, y que consiste en un soporte conductor metálico 12, de metal refractario, tal como W o Mo, que forma ánodo, puesto a un potencial fijo, por ejemplo al potencial cero.

La sustancia a hacer conductor que tiene, en este ejemplo, la forma de una barra 1, es bombardeada por un haz de electrones no focalizado, emitidos entre el cátodo 13, llevado a un potencial comprendido entre 1.500 y 2.000 voltios, y el ánodo 12. El conjunto se coloca en un recinto no representado bajo un vacío mayor que 10^{-4} torr.

Para poner en práctica esta tercera variante de realización, resulta particularmente ventajoso utilizar el mismo dispositivo que el que sirve para la evaporación propiamente dicha de la sustancia y que se representa en la figura 1. Es preciso entonces no focalizar el haz de electrones 5 o aumentar su diámetro de focalización actuando sobre el dispositivo de focalización 8 y fijar a un valor conveniente el potencial - HT del cátodo 6 con respecto al ánodo de aceleración 3, y al ánodo del blanco 2, a saber entre 1.500 y 2.000 voltios, durante el tiempo necesario para la obtención de la conductividad electrónica suficiente. A continuación, es posible, proceder inmediatamente a la evaporación de la sustancia en las condiciones indicadas más arriba, especialmente focalizando el haz de electrones por



26 DIC. 400

medio del dispositivo de focalización 8.

- Es de observar que, cuando se bombardea mediante un haz de electrones finamente focalizado y acelerado a más de 4.000 voltios, utilizando de la forma indicada más arriba el dispositivo representado en la figura 1, un blanco de circonio estabilizado ordinario que no se ha hecho conductor electrónico previamente, es posible provocar la conducción electrónica en el punto de impacto del haz de electrones y obtener una emisión de vapor de la sustancia bombardeada, cuando el resto de esta sustancia está a baja temperatura. Pero este fenómeno es brutal hasta el punto que cuando se trata así una pieza fritada, ésta a menudo se rompe. Si la sustancia así bombardeada está en forma de polvo, dicho polvo es violentamente expulsado del punto de impacto.

- Es evidente entonces que en estas condiciones la formación de una capa de electrolito que tiene las características deseadas especialmente un espesor uniforme y una estanquidad a los gases suficiente, se hace difícil.

EJEMPLO 1

- Se hace conductor electrónico, de la forma siguiente, una barra paralelepípedica de una longitud de 10 mm y de sección cuadrada de 5 mm de lado, constituida por óxido mixto $ZrO_2 - Yb_2O_3$ / 92 8 (moles %) fritado:

- Se utiliza un diodo, dispuesto como se indica esquemáticamente en la figura 3, que comprende un ánodo de tungsteno que forma un disco horizontal circular de 10 mm de diámetro y un cátodo, constituido por

28 DIC. 1968



- un filamento igualmente de tungsteno, colocándose el conjunto en un recinto estanco de vidrio, y siendo la distancia entre los dos electrodos de 2,5 cm. La barra de óxido mixto se coloca sobre el ánodo; se establece un vacío de 5.10^{-6} torr en el recinto, y se calienta el cátodo por medio de una corriente de 11 amperios, bajo una tensión de 2.5 voltios. Se lleva progresivamente el cátodo al potencial de - 2.000 voltios con respecto al ánodo. Las partes del ánodo no recubiertas por la barra de óxido comienzan primeramente a enrojecer a medida que se aumenta la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. La corriente entre electrodos aumenta progresivamente hasta un valor de 2 mA aproximadamente. Una vez alcanzado el valor de - 2.000 voltios para la diferencia de potencial entre electrodos y el valor de 2 mA para la corriente, se mantiene fija la tensión. Se comprueba entonces que la corriente permanece constante en estas condiciones durante 30 segundos y después aumenta bruscamente hasta 20 mA aproximadamente. Este aumento brusco de la corriente se acompaña de la desaparición del color rojo del ánodo en tanto que la cerámica se vuelve roja. La temperatura de la cerámica, medida con ayuda de un pirómetro óptico, es entonces del orden de 500°C .

- Se mantienen estas condiciones durante 10 minutos aproximadamente y después se disminuye progresivamente y se anula la diferencia de potencial. Se deja enfriar la barra cerámica hasta la temperatura ambiente, manteniendo a la vez el vacío de 5.10^{-6} torr en el recinto, y se retira la barra del recinto solamente cuando ha sido completamente enfriada. Se comprueba que la barra, que era blanco-crema antes del tratamiento, se vuelve com-



pletamente negra, siendo además la coloración negra uniforme en toda la masa de la barra como puede asegurarse efectuando un corte de la barra en cualquier sentido. Se comprueba además que la barra así tratada presenta

5. una resistividad del orden de 1.000 ohms por centímetro (medida en corriente alterna de 1.000 ciclos/segundos) a la temperatura ambiente, en tanto que su resistividad antes del tratamiento es del orden de 10^7 ohms por centímetro a esta temperatura.
10. La barra así tratada se coloca sobre el soporte de blanco de un cañón de soldadura tipo CSF, según una disposición análoga a la que se representa esquemáticamente en la figura 1. Se establece un vacío de $5 \cdot 10^{-6}$ torr en el recinto y se comienza a bombardear la barra
15. por un haz de electrones, inicialmente focalizado a un diámetro de 5 mm en el punto de impacto sobre la barra, e inclinado un ángulo de 30° con respecto a la vertical, en tanto que la barra se coloca de tal forma que su dimensión mayor esté en posición horizontal. La distancia
20. entre el ánodo acelerador del cañón y el punto de impacto medio sobre la barra es de 250 mm.

- Se aumenta progresivamente, de 0 a 2 kV en 5 minutos, la tensión de aceleración. La barra se calienta entonces uniformemente a 300°C aproximadamente. Se
25. focaliza entonces el haz hasta un diámetro de 0,3 mm y se lleva la tensión de aceleración a 3 kV. La corriente del haz electrónico es entonces de 10 mA aproximadamente, y se deposita una capa estanca de electrolito de composición próxima a la de la barra sobre los sopor-
 30. tes destinados a recibir esta capa, soportes dispuestos



- en posición vertical a 10 cm en el lugar de impacto del haz sobre la barra y mantenidos a la temperatura ambiente. La capa se deposita, en estas condiciones, a la velocidad uniforme de una micra de espesor por minuto. Después de 10 minutos, se obtiene el depósito de una capa de electrolito perfectamente estanca y transparente, de 10 micras de espesor.
- 5.

EJEMPLO 2

- Se utiliza el mismo cañón de soldadura y la misma disposición que en el ejemplo 1 pero con una barra de óxido mixto $ZrO_2 - Yb_2O_3 / 92 - 8$ (moles %) fritado y no hecho conductor electrónico.
- 10.

- Se hace electrónica esta barra conductora por medio del propio cañón de soldadura, bombardeándole, bajo un vacío de $5 \cdot 10^{-6}$ torr, por un haz de electrones acelerado a 2 kV y focalizado a un diámetro de 10 mm. La corriente del haz es entonces de 15 mA aproximadamente. El soporte de tungsteno sobre el que descansa la barra se calienta, lo que tiene por efecto aumentar igualmente la temperatura de la barra de cerámica.
- 15.
- 20.

- Cuando un punto de esta barra alcanza $300^{\circ}C$ aproximadamente, se comprueba un aumento brusco de la corriente del cañón de electrones, que pasa a 18 mA. Se mantienen entonces fijas las condiciones de bombardeo durante 5 minutos después de que se focaliza el haz a un diámetro de 0,3 mm y se procede a la evaporación como en el ejemplo 1, manteniendo a la vez el vacío de $5 \cdot 10^{-6}$ torr en el recinto. La capa de electrolito se deposita a la misma velocidad y presenta las mismas características que las del ejemplo 1.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 3

- Se utiliza el mismo cañón de soldadura que en los ejemplos anteriores pero con tiro vertical al blanco, a una distancia de 250 mm. Se introducen en un
5. crisol de cobre enfriado por agua, una veintena de gramos de electrolito cerámico sólido de composición ZrO_2 90 moles % / Er_2O_3 10 moles %, fritado previamente y que se presenta bajo forma de granos que tienen algunos milímetros de diámetro.
10. Se provoca la aparición de la conducción electrónica de las misma forma que en los dos ejemplos anteriores: A partir de un primer punto caliente, la conduc ción electrónica se extiende rápidamente en toda la masa, quedando el haz desfocalizado. La operación dura 15 mi-
15. nutos aproximadamente, hasta la obtención de la conduc- ción electrónica en el conjunto de la masa de electro- lito. Se procede entonces a la evaporación, focalizando el haz a un diámetro de 0,3 mm y sometién-dole a un des- plazamiento por deflexión, por medio de un dispositivo
20. electrónico adecuado, de un tipo de por sí conocido, a fin de hacer recorrer al punto de impacto del haz sobre el blanco una espiral de 20 mm de diámetro inicial, con retorno al centro a la frecuencia de 1 ciclo por segun-
25. do. Se disponen los substratos sobre una esfera de Knud- sen de 250 mm de diámetro y se les mantiene a $300^{\circ}C$ durante toda la duración del depósito. Como substratos se utilizan discos de 0,2 mm de espesor y 20 mm de diá- metro, de chapa de acero inoxidable 501, así como dis-
30. cos de ZrO_2 estabilizados por 10 moles % de Yb_2O_3 que



presentan poros de 2 a 2 micras.

Una potencia de cañon de 1kV permite obtener la formación de una capa regular sobre los substratos, con una velocidad de crecimiento de 1 micra por minuto.

5. Una capa de 15 micras de espesor, depositada en estas condiciones sobre acero inoxidable 501, es perfectamente adherente y el conjunto soporta al menos 150 ciclos térmicos entre la temperatura ambiente y 800°C , con una velocidad de calentamiento o de enfriamiento de 400°C por minuto, sin separación ni fisuración de la capa. Sobre los substratos de circonita estabilizada, la película condensada se adhiere igualmente a fin de formar un conjunto estanco que se puede someter sin inconveniente a los mismos ciclos térmicos.

15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el número 10.255/67 de 19 julio de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR SOBRE UN SOPORTE UNA CAPA DELGADA DE UN ELECTROLITO SOLIDO CERAMICO", caracterizándose por
- 20.
 - 25.
 30. lo siguiente:



1ª.- Procedimiento para depositar sobre un soporte una capa delgada de un electrolito sólido cerámico, caracterizado porque en una primera etapa se hace conductor electrónico al menos una sustancia destinada a formar la capa de electrolito; en una segunda etapa se coloca a continuación esta sustancia en un recinto bajo vacío sobre, al menos, un soporte conductor que se une a, al menos, un ánodo de aceleración de haz electrónico, de tal forma que aquel sea llevado al potencial de éste; en una tercera etapa se bombardea dicha sustancia por, al menos, un haz de electrones focalizado aumentando la energía del haz, a fin de llevar progresivamente la sustancia bombardeada a una temperatura próxima a la de fusión; y en una última etapa se mantiene esta temperatura durante el tiempo necesario para la obtención, mediante evaporación progresiva, de una capa de electrolito de espesor deseado, sobre un soporte dispuestos en el recinto.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión a la cual se efectúa el bombardeo por el haz de electrones está comprendida entre 10^{-4} y 10^{-10} torr.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el haz de electrones es focalizado a un diámetro comprendido entre 0,1 y 10 mm.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte sobre el que se deposita, por evaporación, la capa de electrolito se coloca a una distancia comprendida entre 10 y 30 cm del punto de impacto del haz de electrones sobre la sustan-



cia bombardeada.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizado porque dicha sustancia es el óxido de circonio puro.

5. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque dicha sustancia es un óxido mixto que comprende óxido de circonio y, al menos, un óxido capaz de estabilizar la fase cúbica del óxido de circonio.

10. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido estabilizador pertenece al grupo formado por el óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de escandio, óxido de itrio, óxido de tierra rara, óxido de erbio, óxido de disprosio y la mezcla de óxidos de tierras raras, ricas en óxido de erbio.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicha sustancia se dispone bajo forma de un cuerpo fritado.

20. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicha sustancia se dispone en forma de polvo.

25. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 9ª, caracterizado porque el citado polvo se vierte constantemente sobre el soporte conductor, por medio de un dispositivo de alimentación.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 10ª, caracterizado porque el citado dispositivo de alimentación es una tolva de vertido.

30. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación



1ª, caracterizado porque se provoca un desplazamiento relativo entre dicha sustancia bombardeada y el citado haz de electrones, a fin de obtener un barrido de la superficie de la sustancia bombardeada.

5. 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 12ª, caracterizado porque el barrido es un barrido en espiral.

10. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª a 9ª, caracterizado porque la citada sustancia se hace conductora por reducción, calentándola a una temperatura de, al menos, 1.500°C con, como mínimo, un gas reductor, durante algunas horas, siendo la presión parcial de oxígeno en dicho gas inferior a 10^{-10} torr.

15. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª a 9ª, caracterizado porque la citada sustancia se hace conductora haciendo pasar a través de ella una corriente eléctrica durante un tiempo suficiente, bajo una diferencia de potencial conveniente, calentando a la vez esta sustancia a una temperatura superior a 20. 800°C, con, al menos, un gas reductor en el que la presión parcial de oxígeno es inferior a 10^{-10} torr.

16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 14ª-15ª, caracterizado porque dicho gas reductor es hidrógeno o monóxido de carbono.

25. 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª a 9ª, caracterizado porque se hace dicha sustancia conductora llevando, al menos, uno de sus puntos a una temperatura de, como mínimo 300°C y bombardeándola, bajo una presión inferior a 10^{-4} torr, 30. por un haz de electrones no focalizado, acelerado bajo

26



una tensión comprendida entre 1.500 y 2.000 voltios, durante el tiempo necesario para la transmisión de una cantidad de electricidad de, al menos, 10 culombios por gramo.

5. 18ª.- Procedimiento para depositar sobre un soporte una capa delgada de un electrolito sólido cerámico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en el dibujo adjunto.

10. Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE

A. BERTHIAUME
Directeur Général



