

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 989 370

(21) Nº d'enregistrement national :

13 53254

(51) Int Cl⁸ : C 03 C 8/24 (2013.01), C 03 C 3/089

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) MATERIAUX DE JOINTS VITREUX OU VITROCERAMIQUES SANS BARYUM NI STRON-
TIUM, LIAISONS PAR JOINTS COMPRENNANT DE TELS MATERIAUX, ET LEUR UTILISA-
TION.

(22) Date de dépôt : 11.04.13.

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(30) Priorité : 17.04.12 DE 102012206266.1.

Demande(s) d'extension :

(43) Date de mise à la disposition du public
de la demande : 18.10.13 Bulletin 13/42.

(71) Demandeur(s) : SCHOTT AG — DE.

(45) Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.09.22 Bulletin 22/39.

(72) Inventeur(s) : GOEDEKE DIETER et SUFFNER
JENS.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

(73) Titulaire(s) : SCHOTT AG.

Se reporter à la fin du présent fascicule

(74) Mandataire(s) : CASALONGA.

FR 2 989 370 - B1



**Matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques sans baryum
ni strontium, liaisons par joints comprenant de tels matériaux,
et leur utilisation**

5 La présente invention concerne des matériaux de joints sans baryum ni strontium, qui conviennent pour réaliser l'étanchéification, en particulier, de piles à combustible ou de cellules d'électrolyse fonctionnant à haute température, ainsi que l'utilisation de ces matériaux de joints.

10 Pour le propos de l'invention, les matériaux de joints sont des matériaux qui, obtenus à partir d'un verre, peuvent se présenter de façon prédominante sous forme amorphe, sous forme partiellement cristalline et/ou sous forme cristalline. C'est pourquoi on les désigne, pour le propos de l'invention, comme étant des matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques. Ces matériaux de joints peuvent être utilisés en tant que verres de soudure, mais également sous la forme de préformes, etc.

20 Les matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques sont utilisés habituellement pour produire des liaisons par joints, en particulier afin de joindre des composants en verre et/ou en céramique les uns aux autres ou à des composants en métal, tout en réalisant une isolation électrique. Pour mettre au point des matériaux de joints à base de verre, on choisit souvent leur composition de telle sorte que le coefficient de dilatation thermique du matériau de joint corresponde à peu près à ceux des composants qu'il faut joindre l'un à l'autre, afin d'obtenir une liaison par joint durablement stable. Comparés à d'autres matériaux de liaison par joints, par exemple ceux à base de matière plastique, les matériaux de joints à base de verre offrent les avantages de former des joints hermétiquement étanches et de pouvoir supporter des températures plus élevées.

25 En général, les matériaux de joints de type verre de soudure sont souvent produits à partir d'un verre en poudre que l'on fait fondre dans l'opération de formation de joint également appelée « opération

de soudure » et qui donne la liaison par joint, conjointement avec les composants à joindre, sous l'action de la chaleur. On choisit en général une température de formation de joint qui correspond à peu près à la température sphérique du verre. La mesure de cette 5 « température sphérique » (température à laquelle le logarithme décimal de la viscosité exprimée en Pa.s vaut environ 6,1) est une mesure normalisée bien connue des hommes du métier, qui peut être effectuée au moyen d'un microscope à plaque chauffante. Si l'on fait fondre un verre sans cristaux, à l'état de poudre de verre, en tant que 10 matériau de joint et si on le fait refroidir de sorte qu'il se solidifie à nouveau, on peut habituellement le faire fondre à nouveau à la même température de fusion. Dans le cas d'une liaison par joint constituée par un matériau de joint à l'état amorphe, ceci signifie que les températures de fonctionnement auxquelles la liaison par joint pourra 15 être soumise à long terme ne doivent pas dépasser la température de formation du joint. Mais en réalité, dans de nombreuses applications, les températures de fonctionnement doivent rester significativement inférieures à la température de formation de joint, puisque la viscosité du matériau de joint diminue quand la température augmente et qu'un 20 verre acquérant une certaine fluidité peut, à haute température et/ou sous forte pression, être expulsé de la liaison par joint, de sorte que la liaison par joint peut faire défaut dans sa fonction. C'est pour cette raison qu'il faut habituellement que les matériaux de joint à base de verre pour applications à haute température présentent une température 25 de formation de joint qui soit significativement supérieure à la plus élevée des températures de fonctionnement. Ceci est possible dans le cas de matériaux de joint non-cristallisables à base de verre, c'est-à-dire ceux qui se trouvent à l'état de matériau de joint amorphe avant l'opération de formation de joint, ou autrement au moyen de matériaux 30 de joint au moins partiellement cristallisés dans le cas desquels le verre de base cristallise au moins partiellement ou même complètement au cours de l'opération de formation de joint. Dans le cadre de la présente invention, des matériaux de joint partiellement ou complètement

cristallisés sont appelés « matériaux de joint de type vitrocéramique » ou simplement « matériaux de joint vitrocéramiques ».

Pour des applications à des températures particulièrement élevées, on utilise fréquemment, comme matériaux de joint, des matériaux céramiques dans le cas desquels un verre de base, au moins notamment amorphe, cristallise au moins partiellement ou même complètement au cours de l'opération de formation de joint. Les phases cristallines ou les céramiques ont en général des propriétés significativement différentes de celles du verre de base amorphe, par exemple pour ce qui est de la dilatation thermique ou des températures de transition vitreuse, de sorte que le système global, constitué d'une phase vitreuse amorphe et de phases cristallines, peut de même avoir des propriétés différentes de celles du verre de base amorphe seul. En particulier, la température qu'il est nécessaire d'atteindre pour faire fondre le matériau peut, dans le cas d'un matériau de joint vitrocéramique, être significativement supérieure à la température correspondante pour le verre de base amorphe. Qu'il se forme au cours de l'opération de formation de joint, à partir du verre de base amorphe, un verre amorphe ou une vitrocéramique, cela, pour une composition appropriée du verre de base, dépend d'abord de la manière dont est réalisée l'opération de formation de joint, et en particulier des profils de chauffage et de refroidissement. L'expression « matériau de joint vitreux ou vitrocéramique » englobe par conséquent, pour le propos de la présente invention, aussi bien le verre de base que le système formé à partir de là après utilisation, que celui-ci soit amorphe, partiellement cristallisé ou complètement cristallisé.

L'un des domaines d'utilisation des matériaux de joints dotés d'une température de fusion élevée est par exemple celui des liaisons par joint réalisées dans des piles à combustible fonctionnant à haute température qui peuvent être employées par exemple comme sources d'énergie dans des véhicules à moteur ou dans le cadre d'une décentralisation de la fourniture d'énergie. Un important type de pile à combustible est par exemple la pile à combustible oxyde solide

(PCOS), qui peut fonctionner à des températures très élevées, allant jusqu'environ 1100 °C. On recourt habituellement à des liaisons par joint, réalisées avec un matériau de joint, pour produire des rangs de piles à combustible, c'est-à-dire pour assembler en rang plusieurs piles à combustible individuelles. On connaît déjà de telles piles à combustible, qui sont sans cesse en cours d'amélioration. En particulier, la tendance actuelle dans la mise au point des piles à combustible est en général à faire baisser les températures de fonctionnement. Certaines piles à combustible atteignent leur température de fonctionnement à moins de 800 °C, de sorte qu'un abaissement des températures de formation de joint est possible, et même souhaitable puisque les contraintes thermiques qui s'exerceraient alors sur les composants d'une PCOS pendant l'opération de formation de joint seraient plus faibles.

15 Certains électrolyseurs ont une structure semblable à celle des piles à combustible. C'est en particulier le cas des cellules d'électrolyse à oxyde solide (CEOS) qui peuvent être employées pour préparer des éléments et/ou composés chimiques et qui peuvent jouer un rôle, par exemple, dans le stockage et/ou la conversion de l'énergie 20 produite dans le cadre des énergies renouvelables. Ces cellules d'électrolyse constituent également un domaine préféré d'utilisation des matériaux de joints de l'invention.

25 Un autre champ d'application des matériaux de joint décrits dans le présent mémoire est constitué par tous les composants quels qu'ils soient, par exemple les capteurs et/ou actionneurs, qui sont exposés à de hautes températures. On peut par exemple en utiliser dans le système d'entraînement des gaz d'échappement d'une unité de production d'énergie ou dans la chambre de combustion elle-même. L'unité de production d'énergie peut être par exemple un moteur à 30 combustion interne, une turbine d'avion, une turbine à gaz, etc. Dans de tels cas, des matériaux de joints sont souvent mis en œuvre dans les boîtiers de ces capteurs et/ou actionneurs, par exemple pour assembler les unes aux autres les pièces du boîtier ou pour faire passer des conducteurs électriques à travers le boîtier. Dans ces applications,

des températures de fonctionnement de plus de 800 °C, voire plus de 1000 °C, sont souvent atteintes ou dépassées. De même, des applications sont possibles dans le domaine de la production d'énergie solaire, par exemple dans des fours solaires, ou pour des passages de 5 conducteurs dans des domaines particulièrement problématiques tels que les installations d'énergie nucléaire, les installations d'énergie de fusion, etc.

Des températures de fonctionnement encore plus élevées, de plus de 1000 °C, sont requises dans le cas de composants dans lesquels 10 doivent être assemblées des pièces individuelles en céramique.

Les températures de fonctionnement supportables par des matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques, ainsi que leurs propriétés chimiques et leur coefficient de dilatation thermique constituent des critères importants de qualification des matériaux de 15 joints pour les applications envisagées. Les propriétés physico-chimiques du matériau de joint, en particulier sa température de fonctionnement, doivent être compatibles avec celles du matériau à assembler au moyen du matériau de joint, ainsi qu'avec l'environnement. Par exemple, les matériaux de joints vitreux ou 20 vitrocéramiques doivent souvent présenter une résistance chimique telle qu'ils puissent supporter sans dommage, sur le long terme, d'être exposés aux matériaux et/ou mélanges employés ou formés dans les piles à combustible ou les cellules d'électrolyse, ainsi qu'aux éventuels produits de réaction qui s'y forment.

25 On connaît déjà beaucoup de matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques, décrits dans de nombreuses publications, mais peu d'entre eux conviennent pour des applications à haute température.

Dans le document DE 600 25 364 T2, on décrit un composite vitrocéramique qui consiste en un système BaO-SrO-CaO-MgO-Al₂O₃-30 SiO₂. On y divulgue des compositions de vitrocéramiques comprenant au moins 20 % en moles de BaO et au plus 20 % en moles de B₂O₃.

Le document DE 10 2005 002 435 A1 concerne des vitrocéramiques utilisables en tant que matériaux de joints dans des applications à haute température. Dans ce cas aussi, le matériau peut

contenir des quantités significatives de BaO et contient au moins 15 % en poids de B_2O_3 . Mais on ne donne aucune information concernant ses propriétés physiques.

5 Dans le document US 6 532 769 B1, on décrit un joint comprenant un verre qui contient au moins 20 % en moles de BaO.

Ces verres et vitrocéramiques peuvent tous contenir d'importantes quantités d'oxyde de baryum BaO. Dans ce domaine technique, on utilise de l'oxyde de baryum, en tant que constituant de tels matériaux, afin d'ajuster le coefficient de dilatation thermique 10 à la valeur élevée voulue. Outre l'oxyde formateur de verre SiO_2 , l'oxyde de baryum est ainsi un composant principal de ces verres ou vitrocéramiques. Toutefois, tous ces verres qui contiennent de l'oxyde de baryum souffrent de l'inconvénient d'être sujets à des réactions d'interface avec le chrome, et ils ne peuvent donc pas servir 15 à grand-chose avec des matériaux contenant du chrome, puisqu'ils n'adhèrent que médiocrement à de tels matériaux. De même, la présence d'oxyde de baryum contrarie l'aptitude de ces verres à subir des cycles thermiques. Il en résulte que les liaisons par joints où 20 interviennent ces verres et des matériaux à haute teneur en chrome, par exemple des aciers au chrome ou des aciers au nickel-chrome, ne sont pas stables, c'est-à-dire que la couche de verre se détache aisément, en feuillets, des matériaux à haute teneur en chrome.

Grâce au document US 7 214 441 B2, on connaît des verres de soudure sans baryum. Selon ce document, à la place d'oxyde de baryum, 25 on utilise de l'oxyde de strontium SrO , en une proportion valant au moins 10 % et pouvant aller jusqu'à 25 % en moles. Dans les exemples, il y a au moins 18 % en moles de SrO , et dans les seuls exemples où il n'y a pas de SrO , il y a, en tant qu'oxyde formateur de verre, de l'oxyde de bore B_2O_3 , présent en grandes proportions, plus de 40 % en 30 moles. Mais ces hautes teneurs en B_2O_3 font significativement diminuer la résistance chimique des verres, de sorte que ceux-ci ne peuvent pas être utilisés longtemps dans les environnements typiques des applications à haute température, dans lesquels se rencontrent habituellement des milieux agressifs et/ou des substances corrosives.

En outre, on observe également qu'une haute teneur en oxyde de strontium a pour résultat une médiocre résistance chimique au contact d'alliages contenant du chrome.

5 On a constaté qu'il n'est pas possible, en utilisant ces variantes de verres et autres contenant de l'oxyde de strontium, de produire des liaisons par joints qui soient stables à long terme.

C'est donc un objet de la présente invention que de proposer un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique qui ne contienne ni baryum ni strontium et dont le coefficient de dilatation thermique linéaire dans 10 l'intervalle de température allant de 20 à 750 °C, $\alpha_{(20-750)}$, vaille au moins 7.10^{-6} K^{-1} , de sorte que puissent se former, entre le matériau de joint et des matériaux contenant du chrome comme des aciers au chrome ou des alliages de chrome, des liaisons par joints qui soient stables à long terme. C'est également un objet de l'invention que de 15 proposer des liaisons par joints comprenant un matériau de joint de l'invention, et des utilisations d'un matériau de joint de l'invention.

Selon un mode de réalisation, l'invention consiste en un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique qui présente, dans 20 l'intervalle de température allant de 20 à 750 °C, un coefficient de dilatation thermique linéaire $\alpha_{(20-750)}$ valant au moins 7.10^{-6} K^{-1} , qui ne contient ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impuretés, et qui contient les constituants suivants, en les proportions indiquées, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes :

25	SiO ₂	34 – 60 %
	B ₂ O ₃	0,1 – 14 %
	Al ₂ O ₃	0 – 13 %
	CaO	15 – 45 %
	MgO	0 – 30 %
	La ₂ O ₃	0 – 10 %
30	Y ₂ O ₃	0 – 10 %
	TiO ₂	0 – 10 %
	ZrO ₂	0 – 10 %
	SnO ₂	0 – 10 %
	HfO ₂	0 – 10 %

R_2O_3	0 – 10 %
----------	----------

étant entendu que R_2O_3 représente un oxyde choisi dans l'ensemble formé par les suivants : Ga_2O_3 , In_2O_3 , Dy_2O_3 et Yb_2O_3 .

5 Selon un autre mode de réalisation, l'invention consiste en un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique qui présente, dans l'intervalle de température allant de 20 à 750 °C, un coefficient de dilatation thermique linéaire $\alpha_{(20-750)}$ valant au moins $7.10^{-6} K^{-1}$, qui ne contient ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impuretés, et qui contient les constituants suivants, en les 10 proportions indiquées, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes :

	SiO_2	30 – 60 %
	B_2O_3	0,1 – 10 %
	Al_2O_3	0 – 2 %
	CaO	15 – 40 %
15	MgO	0 – 30 %
	La_2O_3	0 – 10 %
	Y_2O_3	0 – 10 %
	TiO_2	0 – 10 %
	ZrO_2	0 – 10 %
20	SnO_2	0 – 10 %
	HfO_2	0 – 10 %
	R_2O_3	0 – 10 %

étant entendu que R_2O_3 représente un oxyde choisi dans l'ensemble formé par les suivants : Ga_2O_3 , In_2O_3 , Dy_2O_3 et Yb_2O_3 .

25 D'autres objets de l'invention sont des liaisons par joints réalisées au moyen d'un matériau de joint de l'invention, soit entre au moins deux composants métalliques, soit entre au moins deux composants céramiques, soit entre au moins un composant métallique et au moins un composant céramique, ainsi que l'utilisation de 30 matériaux de joints de l'invention en vue de produire des liaisons par joints dans des piles à combustible ou des cellules d'électrolyse ou dans des capteurs et/ou actionneurs, ou bien en vue de produire des corps frittés et/ou des plaques frittées, ou encore en tant qu'agrégats au sein d'autres verres et/ou vitrocéramiques.

Sauf mention contraire, tous les pourcentages donnés dans ce qui suit sont des pourcentages molaires rapportés aux oxydes.

Un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique objet de l'invention ne contient ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impuretés. Ceci signifie que dans le matériau de départ, on ne met pas volontairement de BaO ou de SrO. Mais il n'est pas toujours possible d'éviter une contamination par ces composés, en raison de la distribution naturelle de ces matériaux dans les composants voulus et de l'entrée de ceux-ci dans le processus de production de verre, et ce n'est pas toujours justifiable au vu des coûts que cela entraînerait. Il peut donc y avoir, dans un matériau de joint de l'invention, de petites quantités de BaO et de SrO, en raison de ces impuretés. Il est toutefois préférable que la teneur totale en BaO et SrO n'excède pas 0,2 % en moles.

Le coefficient de dilatation thermique $\alpha_{(20-750)}$ d'un matériau de joint de l'invention vaut au moins $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et de préférence, au moins $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mais de préférence au plus $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

On pense que le comportement problématique des matériaux de joints contenant de l'oxyde de baryum est dû au fait qu'il peut se former, à l'interface entre le partenaire de liaison contenant du chrome et le matériau de joint, des phases de chromate de baryum, lesquelles peuvent affaiblir la liaison. D'après Yang et coll., Solid State Ionics 160, 213-235 (2003), les réactions suivantes ont lieu au niveau de cet interface :

- (1) $2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 4 \text{ BaO} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ BaCrO}_4 \text{ (s)}$
 (2) $\text{CrO}_2(\text{OH})_2 \text{ (g)} + \text{BaO} \text{ (s)} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$

La réaction (1) a lieu par diffusion à l'interface, alors que dans la réaction (2), de l'oxyde de chrome gazeux réagit avec de l'oxyde de baryum.

Au cours du fonctionnement d'une pile à combustible, les produits de réaction, y compris la vapeur d'eau, peuvent provoquer la formation, au niveau de l'interface entre le matériau contenant du chrome et le matériau de joint, de grands pores qui peuvent constituer le point de départ d'un dommage.

En raison de la différence entre le coefficient de dilatation thermique de la phase de chromate de baryum et celui du matériau contenant du chrome, par exemple l'alliage CFY de la firme Plansee, il arrive fréquemment que le matériau de joint se désolidarise de la 5 surface métallique.

La réaction du matériau de joint vitreux ou vitrocéramique avec le chrome du matériau contenant du chrome entraîne aussi, souvent, le jaunissement d'un matériau de joint contenant de l'oxyde de baryum, phénomène qui peut être attribué principalement au chromate de baryum 10 BaCrO_4 formé. En raison de la formation de cette phase de chromate de baryum, le matériau de joint s'appauvrit fortement en baryum, ce qui provoque une augmentation du taux de cristallisation.

Les auteurs de cette invention ont remarqué que tout comme 15 l'oxyde de baryum, l'oxyde de strontium, à la suite d'un contact avec des matériaux à haute teneur en chrome, provoque le déroulement d'indésirables réactions d'interface, ce qui peut conduire à l'apparition de phases interfaciales indésirables. Le chromate de strontium formé présente lui aussi un coefficient de dilatation thermique qui est très 20 différent de celui des matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques, ce qui peut entraîner, par les mécanismes décrits plus haut, la formation de liaisons par joint instables. Par conséquent, les matériaux de joints de l'invention ne contiennent pas non plus d'oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impureté.

Les matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques de 25 l'invention contiennent de 15 à 45 % d'oxyde de calcium CaO . On a constaté que des matériaux de joints qui contiennent de l'oxyde de calcium et ne contiennent pas d'oxyde de baryum n'ont pas tendance à former des phases de chromate. On suppose qu'il n'y a plus de diffusion de chromate dans les matériaux de joints de l'invention. Du 30 fait qu'il n'y a donc plus de transformation de phase au sein des matériaux de joints de l'invention, la courbe de dilatation thermique, où sont décrites les variations de l'ampleur de la dilatation thermique en fonction de la température, ne présente pas de discontinuités ou de variations par saut, de sorte que l'on obtient une liaison qui est

particulièrement stable. La proportion en laquelle se trouve l'oxyde de calcium CaO dans un matériau de joint de l'invention vaut de plus de 15 % à 45 %, de 15,5 % à 45 %, de 16 % à 45 %, de 17 % à 45 %, ou de 15 % à 40 %, en particulier pour le cas d'un matériau de joint 5 qui cristallise au moins partiellement.

L'oxyde de magnésium MgO est un constituant optionnel d'un matériau de joint de l'invention, qui s'y trouve en une proportion inférieure à 30 %. L'oxyde de magnésium sert à maîtriser les propriétés de cristallisation du matériau de joint. Un autre effet positif 10 est que l'on peut, avec des matériaux de joints contenant du MgO, réduire la perte diélectrique. En outre, on peut abaisser le point de fusion et la température de transition vitreuse du matériau de joint. La présence de MgO entraîne aussi une augmentation du coefficient de dilatation thermique, ce qui procure un moyen simple de bien accorder 15 le matériau de joint aux composants à joindre. Cet effet repose sur le fait que l'addition de MgO peut entraîner la cristallisation d'enstatite MgSiO₃ et/ou de silicate Mg₂SiO₄, ce qui donne une phase cristalline dont on sait qu'elle est sujette à une forte dilatation thermique, avec 20 un coefficient $\alpha_{(20-300)}$ valant de $8,9 \cdot 10^{-6}$ à $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. L'oxyde de magnésium MgO fait aussi baisser la température de transition vitreuse T_g. Il peut en outre former, avec l'oxyde de calcium CaO, des phases 25 cristallines à forte dilatation, CaMgSi₂O₆ et/ou Ca₃MgSi₂O₈.

Dans un matériau de joint de l'invention, il peut y avoir de l'alumine Al₂O₃, mais en faibles proportions, soit de 0 à 13 %. De plus 25 fortes teneurs pourraient mener à de trop faibles valeurs du coefficient $\alpha_{(20-750)}$ et faire nettement croître la viscosité du matériau de joint.

Dans un matériau de joint de l'invention, la proportion d'oxyde de bore B₂O₃ vaut de 0,1 % à 14 %. Une teneur située dans cette gamme assure une fenêtre opératoire suffisamment large pour la fusion du 30 matériau de joint. Il est nécessaire qu'il y ait une petite quantité de bore pour que le matériau de joint puisse mouiller le substrat à haute température avant de cristalliser. Mais il ne faut pas que la limite supérieure soit dépassée, car si elle l'était, la résistance chimique du matériau de joint serait amoindrie. En outre, dans le cas d'un matériau

de joint contenant du bore en une forte proportion, le bore peut s'évaporer, tant au cours de la production du matériau de joint à partir du verre fondu et/ou pendant la fusion effectuée lors de l'opération de formation de joint, que durant le fonctionnement des composants liés au moyen du matériau de joint. On ne peut exclure, dans ce cas, que le matériau se transforme graduellement au fil du temps et que le bore volatil ait une influence défavorable sur le fonctionnement, par exemple, d'une pile à combustible ou d'une cellule d'électrolyse. Quand la teneur en oxyde de bore se situe entre les limites indiquées, le matériau de joint présente une très bonne résistance chimique, ce qui permet aussi de l'utiliser, par exemple, dans des unités d'électrolyse à haute température (électrolyseur à oxyde solide).

Un matériau de joint de l'invention contient en outre de 34 % à 60 % de silice SiO_2 , ou bien, dans un autre mode de réalisation, de 30 % à 60 % de silice SiO_2 . S'il en contient plus, le coefficient $\alpha_{(20-750)}$ peut baisser jusqu'à des valeurs inférieures à $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et s'il en contient moins, la résistance chimique peut s'abaisser jusqu'à un niveau indésirable et la tendance à la cristallisation peut se renforcer.

Il peut y avoir en outre, dans un matériau de joint de l'invention, des oxydes TiO_2 et/ou ZrO_2 et/ou SnO_2 et/ou HfO_2 en tant que composants tétravalents optionnels, chacun en une proportion pouvant valoir jusqu'à 10 %. Ces oxydes peuvent jouer en particulier un rôle d'agents de nucléation en vue d'une cristallisation partielle, ce qui est souhaitable dans certains modes particuliers de réalisation, et entraîner une hausse de la température de transition vitreuse T_g . On peut aussi, en particulier, ajuster la température de cristallisation à l'aide de ces adjuvants.

D'autres composants optionnels à base d'éléments trivalents sont les oxydes La_2O_3 et/ou Y_2O_3 , qui peuvent se trouver chacun en une proportion pouvant valoir jusqu'à 10 %. D'autres composants optionnels à base d'éléments trivalents sont les oxydes R_2O_3 choisis dans l'ensemble formé par Ga_2O_3 , In_2O_3 , Dy_2O_3 et Yb_2O_3 , qui peuvent se trouver chacun en une proportion pouvant valoir jusqu'à 10 %.

L'expression « choisis dans l'ensemble formé par » signifie que dans un matériau de joint de l'invention, les éléments de l'ensemble peuvent être présents, individuellement ou conjointement en n'importe quelle combinaison, en une proportion qui peut aller jusqu'à la limite 5 supérieure spécifiée. Ces composants peuvent eux aussi influencer le comportement de cristallisation du matériau de joint au cours de l'opération de formation de joint. En même temps, ils peuvent entraîner une hausse de la température de formation de verre. Il est en outre possible d'exploiter une interaction entre composants à base 10 d'éléments tétravalents et composants à base d'éléments trivalents dans le but de maîtriser les propriétés de cristallisation. Par exemple, on peut choisir pour les proportions de ZrO_2 et Y_2O_3 des valeurs telles que cela mène à la formation, au cours de la cristallisation, d'une 15 phase de zircone ZrO_2 cubique à forte dilatation (oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium).

De même, on peut maîtriser les propriétés de cristallisation des matériaux de joint de l'invention en tirant parti d'une interaction entre l'oxyde de magnésium MgO et les composants à base d'éléments trivalents. On peut éviter en particulier, dans des matériaux de joint 20 partiellement cristallisés, une cristallisation excessive et la précipitation de phases cristallines indésirables.

Les matériaux de joint de l'invention permettent d'atteindre des valeurs maximales du coefficient $\alpha_{(20-750)}$ qui valent, de préférence, jusqu'à $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et mieux encore, jusqu'à $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Selon l'invention, on obtient des matériaux de joint de l'invention qu'on peut faire fondre à l'état vitreux et qui, dans leur fonction de verres de soudure, demeurent ensuite suffisamment vitreux pour couler et pouvoir ainsi former des joints à des températures de 25 800 à 1000 °C, et qui cristallisent rapidement lors de l'étape ultérieure de cristallisation, de sorte qu'il peut se former une couche de joint vitrocéramique comprenant du matériau cristallin en une proportion de plus de 50 % en volume.

Selon l'invention, on obtient des matériaux de joint de l'invention qui peuvent ne pas contenir d'oxyde de tellure TeO_2 , si ce

n'est au plus au titre d'impureté, car la matière première de ce composant, entre autres, est considérée comme constituant un risque pour la santé humaine. Ceci signifie qu'il est préférable que, dans un verre de soudure de l'invention, il y ait de préférence moins de 0,3 % 5 et en particulier moins de 0,2 % de TeO_2 . Il va sans dire que l'invention englobe aussi le cas de l'absence totale d'oxyde de tellure.

Un matériau de joint de l'invention contient de préférence de 15 à 40 % de CaO , ou bien, dans un autre mode de réalisation, de 17 à 45 % de CaO , ou bien, dans encore un autre mode de réalisation, 10 de plus de 32 % à 45 % de CaO . Des intervalles préférés pour la proportion de MgO sont celui qui va de 0 % à moins de 10 %, et tout particulièrement, celui qui va de plus de 5 % à moins de 10 %. Des intervalles préférés pour la proportion d' Al_2O_3 sont celui qui va de 2 à 3 %, mais aussi celui qui va de 0 à 2 %. Des intervalles préférés pour 15 la proportion de B_2O_3 sont celui qui va de 4 à 14 %, mais aussi celui qui va de 0,1 à 10 %. L'intervalle préféré pour la proportion de SiO_2 est celui qui va de 34 à 50 %. L'intervalle préféré pour la proportion d' Y_2O_3 est celui qui va de 0,1 à 7 %.

Tous ces intervalles préférés et particulièrement préférés valent 20 de la même manière pour les composants individuels mentionnés, et non pas uniquement l'intégralité de chaque intervalle préféré ou particulièrement préféré ; autrement dit, n'importe quelle limite inférieure peut être associée à n'importe quelle limite supérieure, et vice versa.

C'est ainsi qu'un exemple préféré de matériau de joint vitreux 25 ou vitrocéramique de l'invention contient les composants indiqués ci-dessous en des proportions situées dans les intervalles suivants : de 17 à 45 % de CaO , de 0 à moins de 10 % de MgO , de 2 à 13 % d' Al_2O_3 , de 4 à 14 % de B_2O_3 , de 34 à 50 % de SiO_2 , de 0 à 10 % de La_2O_3 , de 0 30 à 10 % d' Y_2O_3 , de 0 à 10 % de TiO_2 , de 0 à 10 % de ZrO_2 , de 0 à 10 % de SnO_2 , de 0 à 10 % de HfO_2 , et de 0 à 10 % de R_2O_3 .

De même, un autre exemple préféré de matériau de joint vitreux ou vitrocéramique de l'invention contient les composants indiqués ci-dessous en des proportions situées dans les intervalles suivants : de 15

à 40 % de CaO, de 0 à 30 %, en particulier de 0 à moins de 30 %, par exemple de 0 à 29,8 % ou de 0 à 19,8 %, de MgO, de 0 à 2 % d'Al₂O₃, de 0,1 à 10 % de B₂O₃, de 30 à 60 % de SiO₂, de 0 à 10 % de La₂O₃, de 0 à 10 % d'Y₂O₃, de 0 à 10 % de TiO₂, de 0 à 10 % de ZrO₂, de 0 à 5 10 % de SnO₂, de 0 à 10 % de HfO₂, et de 0 à 10 % de R₂O₃.

Dans un mode préféré de réalisation, un matériau de joint de l'invention contient obligatoirement de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ en une proportion de plus de 0 % à 10 %, et de préférence de 0,1 à 10 %. Ce composant stabilise le réseau de verre. On attribue au cation trivalent Y³⁺ des propriétés de formation de réseau qui font que la température de transition vitreuse augmente. Mais il ne faut pas que la limite supérieure de 10 % soit dépassée, car dans le cas contraire, l'écoulement du matériau de joint est trop gêné. L'oxyde d'yttrium Y₂O₃ a aussi pour effet d'empêcher la formation de cristaux de cordiérite Mg₂Al₄Si₅O₁₈, une phase cristalline dont la présence n'est pas souhaitable en raison de son très faible coefficient de dilatation thermique $\alpha_{(20-750)}$ qui se situe dans l'intervalle allant d'environ 0.10⁻⁶ à 2.10⁻⁶ K⁻¹.

De préférence, un matériau de joint de l'invention contient peu de métaux alcalins ou des oxydes de tels métaux Li₂O et/ou Na₂O et/ou K₂O. Il est particulièrement préférable qu'il y ait en tout, dans le matériau de joint, moins de 1 % en moles de ces oxydes de métaux alcalins cités. Il est tout particulièrement préférable qu'un matériau de joint de l'invention ne contienne pas de ces oxydes de métaux alcalins cités, ou qu'il n'en contienne que des traces, tout au plus. En général, les métaux alcalins peuvent exercer une influence défavorable sur les propriétés d'isolation électrique. En outre, quand la teneur en métaux alcalins augmente, la résistance chimique s'amoindrit.

De préférence, un matériau de joint de l'invention est pauvre en oxydes Cs₂O et/ou Rb₂O et Fr₂O. Il est ainsi préférable qu'un matériau de joint de l'invention contienne en tout moins de 5 % de Cs₂O et/ou Rb₂O, ce qui englobe aussi le cas d'une teneur de 0 % en ces composants.

D'autres adjutants sont bien entendu possibles et sont de même englobés dans l'invention. Dans le cadre de la présente invention, le

5 terme « matériau de joint » englobe aussi bien le verre de base amorphe, avant l'opération de formation de joint, que le matériau formé à partir du verre de base pendant la formation d'un joint, lequel matériau peut, entre autres, se trouver à l'état vitreux, partiellement cristallisé, céramique ou autre.

10 Il est particulièrement préférable qu'un matériau de joint de l'invention ne contienne pratiquement pas d'oxyde de plomb PbO, autrement dit qu'il n'en contienne pas plus de 0,3 %, et il est encore davantage préférable qu'il ne contienne pas du tout de PbO, si ce n'est tout au plus à l'état de traces. Il en est de même pour l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ qui, en tant que composant individuel, se trouve dans le matériau de joint en une proportion d'au maximum 0,3 % et qui, de préférence, ne s'y trouve pas du tout présent.

15 Dans un matériau de joint de l'invention, il peut par ailleurs y avoir des impuretés introduites par le biais des matières premières et/ou par l'intermédiaire des agents d'affinage, comme des oxydes d'arsenic As₂O₃ et/ou d'antimoine Sb₂O₃ et/ou du chlorure de strontium SrCl₂, dans chaque cas en une proportion d'au plus 0,2 %.

20 Une possibilité consiste en ce qu'un matériau de joint de l'invention se trouve à l'état de verre amorphe après l'opération de formation de joint, ce qui signifie qu'il ne comporte pratiquement pas de zones cristallisées.

25 Une autre possibilité consiste en ce qu'un matériau de joint de l'invention se présente à l'état de vitrocéramique, c'est-à-dire qu'il soit au moins en partie cristallisé après l'opération de formation de joint.

On peut parvenir à ce qu'un matériau de joint de l'invention se présente à l'état de verre amorphe, ou bien à l'état de vitrocéramique, en jouant non seulement sur le bilan des divers composants décrits, mais aussi sur les conditions de température régnant au cours de 30 l'opération de formation de joint, laquelle opération implique, en plus de la production d'un verre par fusion des matières premières, un traitement thermique ultérieur. Le point de ramollissement peut se déplacer vers des valeurs plus élevées de la température sous l'effet d'une cristallisation survenant au cours de ce traitement thermique

ultérieur, et l'on peut, en maîtrisant cette cristallisation, adapter un matériau de joint de l'invention en fonction de l'utilisation envisagée pour lui.

Il est préférable que les phases cristallines formées dans un matériau de joint vitrocéramique de l'invention soient l'une ou plusieurs des suivantes : CaSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, MgSiO_3 et YAlO_3 .

Le fait que la silice SiO_2 et/ou l'oxyde de calcium CaO se trouvent présents en les proportions indiquées plus haut peut empêcher que se produise, au cours de la dilatation thermique, la transition de phase de la cristobalite dans laquelle la cristobalite- α quadratique se transforme en cristobalite- β cubique.

Puisqu'un matériau de joint de l'invention est, au moins dans une très grande mesure, exempt des oxydes de baryum BaO et de strontium SrO , de même, il ne se forme pas de phases cristallines SrSi_2O_5 et/ou SrSiO_3 et/ou Sr_2SiO_4 et/ou $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ et/ou $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. La formation de tridymite peut également être évitée grâce à l'utilisation de l'oxyde de calcium en une proportion indiquée selon l'invention.

Dans le cas où un matériau de joint de l'invention est de nature vitrocéramique, il est préférable que sa composition soit ajustée de manière à ce que sa cristallisation s'effectue lentement, car si cette cristallisation intervenait trop rapidement, un mouillage suffisant des composants à assembler ne serait souvent plus garanti. En particulier, au cours de la production d'une liaison par joint, il faut en général que le matériau de joint soit à l'état vitreux lorsqu'il est mis en place, car la température requise pour un mouillage satisfaisant des composants à joindre est alors généralement plus basse.

Il est préférable que la température « sphérique » d'un matériau de joint conforme à l'invention vaille au moins $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, et il est particulièrement préférable qu'elle vaille au moins $870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci correspond à peu près à la température de formation de joint. On présume qu'un matériau de joint de l'invention permet d'obtenir, à long terme et de façon fiable, une température de fonctionnement inférieure d'environ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la température de formation de joint, en

conséquence de quoi la température de fonctionnement à long terme de composants assemblés à l'aide d'un tel joint peut atteindre 800 °C ou plus. Si l'on choisit d'utiliser un matériau de joint vitrocéramique, celui-ci peut sans problèmes être exposé à des températures allant 5 jusqu'à la température de formation de joint. La température de cristallisation doit alors être supérieure d'au moins 20 °C, et de préférence d'au moins 40 °C, à la température effective de formation de joint, ceci pour que la fenêtre opératoire du matériau de joint soit suffisamment large.

10 On produit généralement un matériau de joint de l'invention en faisant fondre les constituants en une masse de verre fondu, d'une manière habituelle et connue des hommes du métier, pour en faire un verre que l'on moud ensuite pour le réduire en une poudre de verre. On peut par exemple introduire cette poudre de verre dans une liaison par 15 joint, par exemple sous la forme d'une pâte consommable ou d'un corps façonné obtenu au préalable par frittage.

20 Une utilisation préférée d'un matériau de joint de l'invention consiste, une fois qu'il est préparé, à le moudre et à l'utiliser en tant que charge dans d'autres matériaux, en particulier dans d'autres verres ou matériaux de joints.

Un avantage particulier de la présente invention réside en ce qu'un matériau de joint de l'invention est opérationnel sans qu'il faille y ajouter un agent de nucléation et/ou des adjuvants provoquant la cristallisation du matériau de joint. Ceci permet de mettre rapidement 25 le matériau en œuvre. Pendant un frittage à 850 °C durant 2 heures, le matériau de joint de l'exemple n° 1 subit une cristallisation pratiquement complète, de sorte qu'aucune variation du coefficient $\alpha_{(20-750)}$ ne se produit, même en cas de durées relativement longues de maintien à température. Un autre avantage des matériaux de joints de 30 l'invention réside dans leurs propriétés satisfaisantes et stables d'isolation électrique aux températures de fonctionnement des piles à combustible.

Les matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques de l'invention permettent de produire des liaisons par joints qui

contiennent un matériau de joint de l'invention. C'est ainsi que l'on peut produire, de préférence, des liaisons par joints entre au moins deux composants métalliques, en particulier des composants constitués d'aciers au chrome ou d'alliages de chrome, où ces composants métalliques au nombre d'au moins deux sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à l'invention. De même sont possibles et préférées des liaisons par joints entre au moins deux composants céramiques, en particulier des composants constitués d'alumine Al_2O_3 et/ou d'oxyde de zirconium stabilisé au scandium, où ces composants céramiques au nombre d'au moins deux sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à l'invention. Sont également possibles et préférées des liaisons par joints entre au moins un composant métallique et au moins un composant céramique, en particulier des composants constitués des matériaux respectivement mentionnés ci-dessus dans chacun de ces cas, où ce composant métallique au nombre d'au moins un et ce composant céramique au nombre d'au moins un sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à l'invention. La préférence est accordée à la réalisation d'empilements au moyen de telles liaisons par joints.

On peut obtenir des liaisons par joints dotées d'une résistance optimale quand la dilatation thermique du matériau de joint s'accorde au mieux avec celle des matériaux à assembler. En outre, il ne faut pas qu'apparaissent, au sein du matériau, des contraintes excessivement fortes qui seraient dues à une variation du coefficient de dilatation thermique provoquée par le processus de cristallisation. C'est ce qui est garanti avec un matériau de joint de l'invention, qui permet, entre autres, d'éviter qu'apparaissent des phases cristallines indésirables.

En raison de leurs propriétés physiques, les matériaux de joints de l'invention conviennent particulièrement bien à la production de liaisons par joints résistantes à de hautes températures. Pour le propos de l'invention, l'expression « résistantes à de hautes températures » renvoie à une gamme de températures situées au-dessus de 800 °C. Ces matériaux de joints sont particulièrement propres à la production de liaisons par joints électriquement isolantes, étanches aux gaz et stables

5 à haute température, entre des matériaux dont le coefficient de dilatation thermique $\alpha_{(20-750)}$ vaut de 7.10^{-6} à 11.10^{-6} K $^{-1}$. De tels matériaux sont par exemple des aciers à forte dilatation et/ou des alliages comme l'alliage CFY (chrome-fer-yttrium), ou encore des oxydes céramiques, en particulier de la zircone ZrO₂ et/ou de l'alumine Al₂O₃.

10 C'est dans des piles à combustible, en particulier dans les piles à combustible à oxyde solide ou « piles PCOS », que de telles liaisons par joints résistantes à haute température peuvent être employées avec profit. Un exemple d'utilisation dans ce domaine des piles à combustible est l'assemblage de piles PCOS individuelles en un bloc de piles PCOS. Un autre exemple d'utilisation de ces liaisons par joints est celle qu'on en fait dans des unités d'électrolyse à haute température à oxyde solide ou « unités CEOS ». Dans ces unités, les 15 électrolytes doivent normalement satisfaire des exigences particulières concernant la résistance chimique des matériaux environnants et donc aussi des matériaux de joints.

20 D'autres domaines d'application sont les capteurs utilisés dans les dispositifs à combustion, par exemple les applications dans des véhicules automobiles, des moteurs de bateaux, des installations de production d'énergie, ou des techniques de vol aérien et/ou spatial. Une application préférée des matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques de cette invention est leur utilisation dans la 25 production de capteurs et/ou d'actionneurs, par exemple dans le circuit d'entraînement des gaz d'échappement et/ou la chambre de combustion d'unités de production d'énergie, par exemple des véhicules à moteur dotés de moteurs à combustion interne, des turbines à gaz, des turbines d'avion, des installations de production combinée de chaleur et d'énergie, etc. On peut aussi utiliser les matériaux de joints de cette 30 invention pour des passages de conducteurs électriques, en particulier dans des installations de production d'énergie nucléaire, des installations de production d'énergie de fusion, des installations de production de chaleur et d'énergie, des fours solaires et/ou des réacteurs chimiques, etc.

Mais on peut aussi employer les matériaux de joints vitreux ou vitrocéramiques de l'invention pour produire des corps frittés dotés d'une forte résistance à la chaleur. On connaît suffisamment les procédés permettant de produire des corps frittés. De manière générale, on mélange à l'état de poudres les produits de départ d'un matériau de joint de l'invention, on mélange le tout avec un liant, habituellement organique, et l'on donne au mélange ainsi obtenu la forme voulue, par compression. Au lieu des produits de départ en poudre, on peut aussi prendre un matériau de joint de cette invention, préalablement fondu, le moudre et mélanger avec le liant la poudre ainsi obtenue. On porte ensuite le corps comprimé, constitué du matériau de joint et du liant, à la température de frittage, à laquelle le liant peut se décomposer en brûlant et les composants peuvent s'agglomérer par frittage. L'on peut ensuite mettre le corps fritté ainsi obtenu en contact avec les composants à assembler, puis, par une opération de soudure, faire en sorte que le corps fritté attache les composants l'un à l'autre et/ou soit attaché à ceux-ci.

L'utilisation d'un corps fritté dans une opération de soudure présente l'avantage que ce corps fritté constitue un composant façonné auquel on peut donner pratiquement n'importe quelle forme géométrique voulue. Un exemple de forme qu'on rencontre fréquemment est un cylindre creux, qu'on peut insérer, conjointement avec une fiche de contact électrique, dans un orifice pour passage de conducteur pratiqué dans un composant métallique, afin d'obtenir, après une opération de soudure et en résultat de celle-ci, un contact électrique constitué par une broche, électriquement isolée, qui est scellée, de préférence hermétiquement, dans un passage de conducteur en verre/métal ou en vitrocéramique/métal. De tels passages de conducteur sont employés dans de nombreux composants électriques et sont bien connus des spécialistes en la matière.

Une autre application préférée d'un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique de l'invention consiste en la production de feuilles frittées constituées d'un tel matériau de joint. Ces feuilles sont similaires aux corps frittés décrits ci-dessus, mais on peut les doter

d'une très grande souplesse. On peut y découper des pièces de formes diverses, que l'on peut utiliser avec profit pour assembler les uns aux autres des composants de type feuille. Une autre application préférée d'un matériau de joint vitreux ou vitrocéramique de l'invention 5 consiste en leur utilisation comme agrégats dans d'autres verres et/ou vitrocéramiques.

Dans ce qui suit, on illustre l'invention à l'aide d'exemples de matériaux de joint de l'invention, dont la composition et les principales propriétés physiques sont indiquées dans le tableau I, placé 10 à la fin de la présente description. Les proportions des composants sont données en pourcentages molaires d'oxydes.

Les matériaux de joint vitreux, c'est-à-dire amorphes, peuvent également constituer des produits de départ pour les matériaux de joint vitrocéramiques, c'est-à-dire au moins en partie cristallins, de 15 l'invention. Une cristallisation peut se produire, en particulier, grâce à des conditions opératoires appropriées au cours de l'opération de soudure. Ces procédés sont bien connus des hommes du métier. Les symboles utilisés dans le tableau I ont les significations suivantes :

$\alpha_{(20-750)}$: coefficient de dilatation thermique linéaire dans l'intervalle 20 de 20 à 750 °C ;

$\alpha_{(20-300)}$: coefficient de dilatation thermique linéaire dans l'intervalle de 20 à 300 °C ;

T_g : température de transition vitreuse ;

T_{fritt} : température de frittage ;

25 T_{ramoll} : température de ramollissement ;

$T_{sphér}$: température sphérique ;

T_{crist} : température de pic de cristallisation.

Pour produire les matériaux de joint des exemples, on fait d'abord fondre les matériaux de départ en une masse de verre fondu, à 30 partir de laquelle on produit, par une opération de broyage, le matériau de joint vitreux, généralement pulvérulent. Dans les exemples présentés ci-dessous, on prépare, à partir de chacun des matériaux de joint fondus, une poudre dont la distribution de taille des particules est

caractérisée par un diamètre D(50) d'environ 10 μm et un diamètre D(99) inférieur à 63 μm .

On détermine ensuite les caractéristiques thermiques de ces matériaux de joint à l'aide d'un microscope à plaque chauffante. Dans 5 ce but, on prépare par compression, à partir du matériau de joint pulvérulent à caractériser, un échantillon cylindrique que l'on fait ensuite chauffer, sur une plaque en céramique, à la vitesse de 10 K/min. On observe les changements de forme que subit l'échantillon ; un échantillon qui ne cristallise pas présente en général, 10 à mesure que sa température augmente, une série de points caractéristiques auxquels on peut faire correspondre des valeurs particulières de la viscosité. C'est de cette manière que l'on peut déterminer la température sphérique.

Tous les exemples de matériaux de joint présentés dans le 15 tableau I ne contiennent ni oxyde de baryum, ni oxyde de strontium. Le matériau de l'exemple n° 3 présente un coefficient de dilatation thermique relativement bas par rapport à ceux des exemples n° 1, 2 et 4, en particulier dans le domaine des basses températures. En outre, 20 il ne présente pas de température de pic de cristallisation, car il reste à l'état de verre amorphe. En raison de sa forte teneur en silice SiO_2 , ce matériau de joint en particulier est plus amorphe que ceux des autres exemples, et il est aussi celui qui adhère le plus fortement à l'alliage CFY fréquemment utilisé dans des piles à combustible.

Dans les matériaux des exemples n° 1, 2 et 4, il se forme des 25 phases cristallines de wollastonite CaSiO_3 , de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, de clino-enstatite MgSiO_3 , et d'aluminate d'yttrium YAlO_3 .

Les matériaux de joint de tous les exemples présentent des 30 valeurs de la température sphérique nettement supérieures à 800 °C. C'est à la température sphérique qu'on réalise habituellement l'assemblage de composants à l'aide d'un matériau de joint de l'invention, de sorte que cette température sphérique correspond dans une très grande mesure à la température de formation de joint.

Concernant les variantes vitreuses de réalisation, des liaisons par joints réalisées à l'aide de matériaux de joints de l'invention sont

capables de supporter, à long terme, des températures allant jusqu'à des valeurs proches des températures de formation de joint. Si l'on utilise des variantes au moins partiellement cristallisées, autrement dit vitrocéramiques, des matériaux de joints de l'invention, il est 5 préférable que la cristallisation intervienne pendant l'opération de formation de joint. Le matériau de joint, au moins en partie cristallisé, présente alors une température de fusion qui est plus élevée que celle du matériau de joint non cristallisé et qui correspond, si la cristallisation est complète, au point de fusion de la principale phase cristalline. En 10 raison de cette augmentation de la température de fusion, des composants assemblés au moyen d'un matériau de joint de l'invention de nature vitrocéramique peuvent être exposés à des températures plus élevées que celles requises pour leur fabrication. Il en résulte que 15 l'invention a permis de produire certains composants pour la première fois.

Dans le tableau où sont présentés les exemples, on peut constater, dans le cas des exemples n° 1 et 2, des écarts particulièrement importants entre $T_{\text{sphér}}$ et T_{crist} , celle-ci étant nettement supérieure à celle-là. Dans l'exemple 2, la proportion 20 significativement plus élevée d'alumine Al_2O_3 fait que la cristallisation a lieu à des températures plus élevées. L'augmentation de la température de transition vitreuse T_g en est un autre effet important. D'un autre côté, une augmentation de la proportion d'oxyde de bore B_2O_3 entraîne une diminution de cette température T_g . C'est 25 l'oxyde de calcium CaO qui possède l'influence la plus importante sur le coefficient de dilatation thermique. Une augmentation de la proportion de CaO entraîne une hausse du coefficient de dilatation thermique.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de dilatation thermique 30 $\alpha_{(20-750)}$ offrent l'avantage de permettre aux matériaux de joints de l'invention de pouvoir être utilisés pour produire des liaisons par joints électriquement isolantes, étanches aux gaz et stables à haute température, entre des matériaux dont le coefficient de dilatation thermique vaut 7.10^{-6} K^{-1} et plus, de préférence jusqu'à $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

De tels matériaux sont par exemple des aciers à forte dilatation, des alliages à forte proportion de chrome, ou encore des oxydes céramiques, en particulier de la zircone ZrO_2 ou de l'alumine Al_2O_3 . On peut en particulier réaliser des liaisons par joints entre deux 5 composants en zircone, ainsi qu'entre de la zircone et d'autres matériaux à forte dilatation thermique ou entre des aciers et alliages à forte dilatation.

Ceci, joint aux valeurs obtenues pour la température de formation de joint et/ou la température de pic de cristallisation, permet 10 aussi d'employer les matériaux de joints de l'invention dans des piles à combustible oxyde solide (PCOS) et des cellules d'électrolyse à oxyde solide (CEOS). Un avantage supplémentaire offert par les matériaux de joints de l'invention réside en ce que, du fait qu'ils ne contiennent ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, ils sont 15 chimiquement compatibles avec les matériaux à forte teneur en chrome. Ceci, joint à la stabilité de leur comportement de dilatation thermique, fait qu'ils adhèrent très bien aux matériaux à assembler et permettent ainsi de produire des liaisons par joints qui sont stables à long terme. En outre, les matériaux de joints de l'invention opposent 20 une très grande résistance chimique aux attaques des acides, des alcalis et de l'eau, ce qui fait que les composants assemblés à l'aide des matériaux de joints de l'invention peuvent être utilisés même dans des environnements qui sont chimiquement agressifs.

Tableau 1

	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
SiO_2	38,7	36,4	48,3	34,0	35,0
B_2O_3	8,9	4,49	13,9	5,0	4,5
Al_2O_3	4,6	12,3	12,6	8,6	12,3
CaO	38,7	39,0	17,2	41,3	38,4
MgO	7,7	7,8	8	9,7	7,9
Cs_2O	—	—	—	—	—
Y_2O_3	1,4	—		1,4	
ZrO_2	—	—		—	2,0

$\alpha_{(20-300)} [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	8,7	8,0	5,9	8,8	8,2
$\alpha_{(20-750)} [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	9,8	8,8	8,3	9,6	9,0
$T_g [\text{°C}]$	666	695	663	694	714
$T_{\text{fritt}} [\text{°C}]$	705	767	759	754	730
$T_{\text{ramoll}} [\text{°C}]$	810	904	910	858	867
$T_{\text{sphér}} [\text{°C}]$	850	930	945	916	915
$T_{\text{crist}} [\text{°C}]$	944	980	—	950	980

Tableau 1 (suite)

	n° 6	n° 7	n° 8	n° 9	n° 10
SiO ₂	44,0	38,7	38,7	36,6	38,7
B ₂ O ₃	7,0	8,9	8,9	8,8	8,9
Al ₂ O ₃	1,0	1,6	1,6	1,6	1,5
CaO	22,0	38,7	36,7	39,1	43,4
MgO	22,0	7,7	6,7	6,6	—
Cs ₂ O	1,0	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	3,0	4,4	3,4	4,2	1,5
ZrO ₂	—	—	4,0	—	6,0
$\alpha_{(20-300)} [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	8,0	8,5	8,0	8,3	7,6
$\alpha_{(20-750)} [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	n.d.*	9,5	9,2	9,2	8,7
T _g [°C]	679	684	690	684	695
T _{fritt} [°C]	737	724	727	705	721
T _{ramoll} [°C]	852	845	773	810	832
T _{sphér} [°C]	1188	870	872	857	877
T _{crist} [°C]	n.d.*	901	978	920	971

* : non déterminé

REVENDICATIONS

1. Matériau de joint vitreux ou vitrocéramique qui présente un coefficient de dilatation thermique $\alpha_{(20-750)}$ valant au moins 7.10^{-6} K^{-1} , qui ne contient ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impuretés, et qui contient les constituants suivants, en les proportions indiquées, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes :

SiO_2	34 – 60 %
B_2O_3	0,1 – 14 %
Al_2O_3	0 – 13 %
CaO	15 – 45 %
MgO	>5 – <10 %
La_2O_3	0 – 10 %
Y_2O_3	0 – 10 %
TiO_2	0 – 10 %
ZrO_2	0 – 10 %
SnO_2	0 – 10 %
HfO_2	0 – 10 %
R_2O_3	0 – 10 %

étant entendu que R_2O_3 représente un oxyde choisi dans l'ensemble formé par les suivants : Ga_2O_3 , In_2O_3 , Dy_2O_3 et Yb_2O_3 .

2. Matériau de joint conforme à la revendication 1, qui contient, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes :

SiO_2	34 – 50 %
B_2O_3	4 – 14 %
Al_2O_3	2 – 13 %
CaO	17 – 45 %
MgO	>5 – <10 %
La_2O_3	0 – 10 %
Y_2O_3	0 – 10 %
TiO_2	0 – 10 %
ZrO_2	0 – 10 %
SnO_2	0 – 10 %
HfO_2	0 – 10 %

R_2O_3 0 – 10 %

3. Matériau de joint vitreux ou vitrocéramique qui présente un coefficient de dilatation thermique $\alpha_{(20-750)}$ valant au moins 7.10^{-6} K^{-1} , qui ne contient ni oxyde de baryum ni oxyde de strontium, si ce n'est au plus au titre d'impuretés, et qui contient les constituants suivants, en les proportions indiquées, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes :

SiO_2	30 – 60 %
B_2O_3	0,1 – 10 %
Al_2O_3	0 – 2 %
CaO	15 – 40 %
MgO	>5 – <10 %
La_2O_3	0 – 10 %
Y_2O_3	0 – 10 %
TiO_2	0 – 10 %
ZrO_2	0 – 10 %
SnO_2	0 – 10 %
HfO_2	0 – 10 %
R_2O_3	0 – 10 %

étant entendu que R_2O_3 représente un oxyde choisi dans l'ensemble formé par les suivants : Ga_2O_3 , In_2O_3 , Dy_2O_3 et Yb_2O_3 .

4. Matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes, qui contient, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes, de plus de 0 % à 10 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

5. Matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes, qui contient, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes, des oxydes de sodium Na_2O et/ou de potassium K_2O et/ou de lithium Li_2O , en une proportion totale inférieure à 1 %.

6. Matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes, qui contient, en pourcentages molaires rapportés aux oxydes, des oxydes de césum Cs_2O et/ou de rubidium Rb_2O , en une proportion totale inférieure à 5 %.

7. Matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la phase cristalline contient

l'une ou plusieurs des suivantes : CaSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, MgSiO_3 et YAlO_3 .

8. Liaison par joint comprenant un matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes, en particulier :

– une liaison par joint entre au moins deux composants métalliques, en particulier des composants constitués d'acières au chrome et/ou d'alliages de chrome, où ces composants métalliques au nombre d'au moins deux sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes ;

– une liaison par joint entre au moins deux composants céramiques, en particulier des composants constitués d'alumine Al_2O_3 et/ou d'oxyde de zirconium stabilisé au scandium, où ces composants céramiques au nombre d'au moins deux sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes ;

– ou une liaison par joint entre au moins un composant métallique et au moins un composant céramique, en particulier des composants constitués des matériaux respectivement mentionnés ci-dessus dans chacun de ces cas, où ce composant métallique au nombre d'au moins un et ce composant céramique au nombre d'au moins un sont assemblés au moyen d'un matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications précédentes.

9. Utilisation d'un matériau de joint conforme à au moins l'une des revendications 1 à 7 pour produire des liaisons par joints dans des piles à combustible ou des cellules d'électrolyse, ou des capteurs et/ou des actionneurs, ou pour produire des corps frittés et/ou des plaques frittées, ou en tant qu'agrégats dans d'autres verres et/ou vitrocéramiques.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US2010129726 A1 (TANIDA MASAMICHI [JP] ET AL.) 27 mai 2010 (2010-05-27)

US2012316052 A1 (AKAMATSU TAKAFUMI [JP] ET AL.) 13 décembre 2012 (2012-12-13)&
WO2011105519 A1 (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD [JP]) 1er septembre 2011 (2011-09-01)

FR2612918 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 30 septembre 1988 (1988-09-30)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT