



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310348**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 03 C 10/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19971714	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.04.14	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.04.14	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	1998.10.15		
(45) Meddelt dato	2001.06.25		

(71) Patenthaver	Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo, NO
(72) Oppfinner	Michael Budd, Porsgrunn, NO
(74) Fullmektig	Arne Sundnes - Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo

(54) **Benevnelse** **Glasskeramisk materiale og dets anvendelse som middel for sammenføyning av forskjellige typer materiale og som understøttelse**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 414458, US 5250360

(57) **Sammendrag**

Foreliggende oppfinnelse angår et glass-kjeramisk materiale og dets anvendelse for å sammenføye forskjellige typer materialer og som bærermateriale.
Det glass-kjeramiske materiale omfatter, på vektprosentbasis, 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂ og dannes ved følgende trinn:

- smelting av glassmateriale ved en temperatur over 1450°C, og den derved dannede smelte avkjøles raskt til en temperatur under 900°C og deretter til omgivelsestemperatur for å danne en glassforløper.
- oppmaling av glassforløperen til et sinterbart glasspulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området 1 - 100 mikron.
- forming av glasspulveret til en usintret blanding av passende form, med eller uten organiske prosesseringshjelpemidler, og utsette blandingen for termisk behandling omfattende et oppvarmingstrinn med gjennomsnittlig oppvarmingshastighet ikke overstigende 100°C/minutt mellom temperaturene 750°C og 900°C.

Foreliggende oppfinnelse omhandler et selvbærende glasskeramisk materiale som har høy mykningstemperatur ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$ eller høyere) og en termisk ekspansjonskoeffisient høyere enn $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\text{-}950^{\circ}\text{C}$).

Oppfinnelsen omhandler videre anvendelse av det glasskeramiske materialet for å binde sammen forskjellige typer materiale.

Det finnes mange viktige tekniske områder hvor de spesielle egenskapene til keramisk materiale utnyttes, f.eks. for å oppnå elektrisk isolasjon, slitasjebestandighet, stabilitet mot oksidasjon etc. Disse keramene er hyppigst brukt i direkte forbindelse med andre materialer som har helt andre fysiske egenskaper enn keramene, og de må ofte operere ved høye temperaturer. Ved anvendelser hvor en keramisk komponent er stivt bundet til et ulikt materiale og denne sammenstillingen er utsatt for temperaturendringer etter sammenstillingsoperasjonen, er det meget nødvendig å tilpasse de termiske ekspansjonskarakteristika til de to materialene. Mislykkes dette, vil det redusere kvaliteten på sammenstillingen og ofte lede til brudd.

Glasskeramer, en klasse materialer produsert ved kontrollert krystallisering av vitrøse forløpere, har vist seg å være særlig velegnede når de benyttes til formål hvor de bindes direkte til andre materialer. Dette skyldes først og fremst deres termiske ekspansjonskoeffisient som gjør at de med letthet kan skreddersys til å tilpasse forskjellige substrater. Derfor, som en generell regel, har glasskeramene med høy termisk ekspansjonskoeffisient (CTE) (høyere enn $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) ($20\text{-}950^{\circ}\text{C}$) begrenset anvendelse i forhold til deres maksimale anvendelsestem-

peratur fordi de blir myke ved relativt lave temperaturer, ofte under 850°C. Dette gjelder særlig for glasskeramer med høy termisk ekspansjonskoeffisient som vanligvis benyttes som tetningsmiddel til stål og andre metaller med moderat til høy ekspansjon slik som de som er basert på $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ eller $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ systemer.

Det er imidlertid noen anvendelsesområder hvor både høy termisk ekspansjonskoeffisient og høy mykningstemperatur (~1000°C eller høyere) er påkrevd i kombinasjon med utmerket oksidasjon/reduksjonsmotstand i forskjellige atmosfærer. Særlig er det et krav om denne kombinasjonen av egenskaper i høytemperatur-elektrokjemiske-celler, f.eks. fast-oksid brenselceller (SOFSs), oksygenseparatorer som opererer med oksygen ioneledende keramiske membraner etc. I tillegg til kravene med hensyn på ekspansjon og kjemisk stabilitet, er det vanligvis også behov for god mikrostrukturell stabilitet og lav elektrisk ledeevne ved driftstemperaturen.

Bruk av porøse, oksidbaserte bærere for gasseparasjonsmembraner er generelt kjent, og bærere basert på alumina, silica og mikroporøst glass (f.eks. Vycor®) er tilgjengelig kommersielt og har vært benyttet ofte, som referert til i EP 0515936 A1. Disse porøse bærermaterialene er imidlertid utviklet for å støtte tynne (<5 μm) membraner som inneholder mikroporer opptil noen få nanometere i diameter og som separerer gasser ved en fysikalsk filtreringsprosess. Den iboende mikrostrukturelle ustabiliteten til disse membranmaterialene, med ekstremt små porer, påtvinger en øvre temperaturgrense på ca. 500°C ved deres anvendelse, da det over denne temperaturen er fare for porekollaps. Den termiske stabiliteten til membranbærermaterialet ved temperaturer over 500°C er derfor irrelevant innen dette særlige anvendelsesområdet. I tillegg er behovet for å tilpasse bærerens termiske ekspansjonen til membranens termiske ekspansjon mye mindre fastlåst fordi membranen er så tynn og fordi den høyeste driftstemperaturen er begrenset til ~500°C.

I f.eks. US patentene 2.920.971 og 3.157.522 og GB patent 1.402.960 er det beskrevet porøse glasskeramiske legemer med god termisk stabilitet ved temperaturer så høye som 1400°C. Materialene som angitt i disse oppfinnelsene har til hensikt å bli brukt som katalysatorbærere med særlig anvendelse innen eksoskontroll-systemer for kjøretøy. Det kreves av disse materialene at de har meget høy motstand mot termisk sjokk og er derfor basert på glasskeramer med lav termisk ekspansjonskoeffisient med cordieritt, celsian, β -spodumen og mullitt som de foretrukne krystallfasene. Selv om ildfastheten til disse glasskeramiske bærerne er utmerket, egner de seg ikke for bruk i kontakt med tette, ione-/elektronledende keramiske membraner på grunn av den meget store forskjellen i termiske ekspansjonskoeffisienter.

Høyekspanderende glasskeramer basert på $\text{MgO-BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ er beskrevet av Chyung in US patent nr.4.385.127 og av Hang et al. in US patent nr. 4.256.796. Anvendelsen av disse materialene er imidlertid begrenset til isolasjon eller beskyttende belegg på metallegeringssubstrater. Glasskeramene beskrevet av Chyung og av Hang et al. har boroksidinnhold på minst 5 vekt%. Høyekspanderende glasskeramer med forbedret ildfasthet er beskrevet av Andrus & MacDowell in US patent nr. 5.250.360. Disse er i hovedsak basert på bariumsilikat og strontiumsilikat systemer med varierende oksidinnhold, men med lite eller intet av B_2O_3 eller alkalimetalloksider som Na_2O og K_2O . I oppfinnelsen til Andrus & MacDowell er anvendelsen av glasskeramer igjen begrenset til belegg på metallegeringssubstrater for å sørge for beskyttelse mot oksiderende atmosfære og som et hinder mot varmetransport. Et viktig trekk til glasskeramene beskrevet av Andrus & MacDowell er at kristobalitt dannes i det glasskeramiske belegget som umiddelbart er tilgrenset metallegeringflaten. Dette er funnet å forsterke beleggets kvalitet.

Hovedformålet med foreliggende oppfinnelse er å oppnå faste, selv bærende glasskeramisk materialer med en kombinasjon av høy termisk ekspansjonskoeffisient (høyere enn $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (20-950°C) og høy mykningstemperatur (~1000°C eller høyere).

Et annet formål med foreliggende oppfinnelse er å oppnå glasskeramisk materiale med et nivå av åpen porøsitet skreddersydd spesifikke anvendelsesområder.

Et ytterligere formål med oppfinnelsen er å oppnå glasskeramisk materiale tilpasset for bruk som middel for å binde forskjellige typer materiale sammen.

Et ytterligere formål ved oppfinnelsen er å oppnå glasskeramisk materiale tilpasset for bruk i kombinasjon med tette, ione-/elektronledende keramiske membraner hvor driftstemperaturen er typisk i området 800-1000°C og hvor det er et stort behov for å tilpasse materialets høye termiske ekspansjonskoeffisienten til membranmaterialet.

Oppfinneren fant at ved å behandle bestemte glass råmaterialer på en bestemt måte var det mulig å oppnå et glasskeramisk materiale som har de egenskapene som er nevnt ovenfor.

Glasskeramene ifølge denne oppfinnelsen er dannet ved kontrollert sintring og krystallisering av glasspulver fra MgO-BaO-SiO₂ systemet, og ved å bli produsert etter en pulverrute, er de anvendbare i mange prosessesteknikker som anvendes innen keramisk teknikk slik som isostatisk pressing, båndstøping, ekstrusjon, injeksjonstøping etc. Anvendbarheten av eksisterende formingsteknologi medfører at fabrikasjon av relativt store, og om nødvendig, intrikate formede komponenter er mulig med disse materialene.

Glasskeramene ifølge foreliggende oppfinnelse har en sammensetning på vektprosentbasis generelt i området 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂. I tillegg kan glasskeramen inneholde opptil 5% B₂O₃ og opptil 15% av andre metalloksider og andre komponenter kjent innen dette fagområdet som fluorider, nitrider etc. De viktigste krystallfasene utviklet i disse glasskeramene er magnesium-bariumsilikat (2MgO.BaO.2SiO₂) og enstatitt (MgO.SiO₂). Magnesium-bariumsilikatfasen (2MgO.BaO.2SiO₂) er antatt å være ansvarlig for den høye termiske ekspansjonskoeffisienten, særlig ved temperaturer høyere enn 700°C.

Den foretrukne sammensetningen av disse høy-ekspansjonsglasskeramene ligger i området 12-30 vekt% av MgO, 15-50 vekt% av BaO og 30-45 vekt% av SiO₂ med opptil 3% vekt% av B₂O₃ og opptil 15 vekt% av andre metalloksider og passende glasskeramiske komponenter slik som fluorider, nitrider etc.

Fremgangsmåten for å danne glasskeramer av magnesium-bariumsilikat kan deles inn i følgende trinn:

- 1) Smelting av glasskomponentene og nedkjøling for å produsere fast glassforløper anvendelig for pulverisering:

Råmaterialene blandes jevnt for å produsere en homogen sats. Glass-satsen varmes i en passende beholder til en temperatur over 1450°C, og foretrukket til en temperatur over 1500°C, i en periode tilstrekkelig for å sikre at fullstendig smelting oppnås. Forholdsregler kan tas på dette trinnet for å bedre homogeniteten til smelten (f.eks. ved å røre, tilføre bobler gjennom smelten eller ved bråkjøling, knusing og resmelting). Det smeltede glasset kjøles raskt til en temperatur under 900°C og deretter til omgivelsestemperatur. Helst bråkjøles glass-smelten direkte i kaldt vann for å danne en glassforløper som, når den er tørr, er lett nedbrytbar ved knusing. Mange av glassforløperne er meget ustabile og selv ved bråkjøling i vann viser de tendens til i noen grad å devitrifisere. Det er funnet at en liten grad av devitrifisering i glassforløperen kan tolereres uten ugunstig innflytelse på selve sintringen, men tiltak bør iverksettes for å begrense graden av ukontrollert devitrifisering så mye som mulig.

- 2) Reduksjon av partikkelstørrelsen til glassforløperen for å fremstille et sintrerbart pulver:

Reelt sett er enhver kverneteknikk anvendbar for pulverisering av glassforløperen. Graden av partikkelreduksjon er funnet å være meget viktig i bestemmelsen av porøsitetsegenskapene til sluttmateriallet, slik at

dette er et prosesstrinn som krever god kontroll for å oppnå ønsket partikkelstørrelsesfordeling. Det er blitt observert at akseptable sintringsegenskaper oppnås med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området 1 mikron til 100 mikron. Det er imidlertid foretrukket å bruke glasspulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse mellom 2 mikron og 50 mikron. I de tilfeller hvor det kreves en tett glasskeram, kan det være skadelig å redusere gjennomsnittlig partikkelstørrelse til under 1 mikron, da for tidlig krystallisering og følgelig en reduksjon i sintringseffektiviteten kan bli resultatet, som igjen fører til en glasskeram med et økt nivå av porøsitet etter varmebehandling. På den andre siden, hvis gjennomsnittlig partikkelstørrelse til glassforløperpulveret er over 100 mikron, vil drivkraften for densifikasjon (dvs. reduksjon i overflatearealet) være liten, og de resulterende glasskeramene vil ha grove mikrostrukturer med store porer og svake mekaniske egenskaper.

3) Konsolidering av pulveret for å danne mellomprodukt (green body):

Formingen av glasspulveret til et mellomprodukt kan oppnås på mange måter. Enhver konsolidering eller formingsteknikk som anvendes innen keramisk teknikk anses som anvendbar, og bruk av organiske- eller andre prosesshjelpemidler er funnet å være fordelaktige, men ikke nødvendige. Typiske teknikker som kan anvendes for å forme glassforløperpulveret til et tilfredsstillende formet mellomprodukt er pressing, kald isostatisk pressing (CIP), båndstøping, injeksjonsstøping, ekstrusjon etc.

4) Termisk behandling av mellomproduktet for å forme et sintret glasskeramisk legeme som har en høy termisk ekspansjonskoeffisient og en høy mykningstemperatur:

Etter forming blir mellomproduktet utsatt for en kontrollert varmebehandling hvor glasspulveret sintrer og krystalliserer for å danne den høy-ekspanderende glasskeramen. Oppvarmingshastigheten, temperaturen

ved hvert ventetrinn, maksimumstemperaturen ved varmebehandlingen, og kjølehastigheten er alle viktige parametre i fastsettelsen av sluttegenskapene til glasskeramene. Spesielt er oppvarmingshastigheten gjennom sintringsområdet kritisk da det har en meget sterk innflytelse på den totale grad av sintring og også påvirker evnen til det kompakte pulveret til å støtte seg selv under sintringen.

I de tilfellene hvor organiske prosesshjelpemidler er blitt brukt under knusingen av glassforløperpulveret eller under formingen av mellomproduktet, bør den termiske behandlingen utføres slik at den fullstendig fjerner disse prosesshjelpemidlene før sintringen starter. Dette vil normalt innebære forsiktig oppvarming (f.eks. $<2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) i en oksygenholdig atmosfære til en temperatur over 300°C , og foretrukket over 400°C .

Det kompakte pulveret varmes opp gjennom temperaturområdet 750°C til 900°C ved en gjennomsnittlig oppvarmingshastighet som ikke overstiger $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for å initiere kontrollert sintring samtidig med at overdreven deformering unngås. Dette trinnet skiller klart glasskeramene ifølge foreliggende oppfinnelse fra de med overlappende sammensetning som er anvendt som belegg på metaller (f.eks. US patent 5.250.360) da disse skal varmes opp raskt for å oppnå god flyt og væting av metallegeringssubstratet. Opphold ved en temperatur i området 750°C til 900°C for å optimalisere sintringen er valgfritt. Normalt, men ikke essensielt, varmes materialet så opp til en temperatur høyere enn 900°C i en tidsperiode tilstrekkelig til å sikre at det er oppnådd en grad av krystallisering på minst 50 volum%. I løpet av denne perioden ved temperaturer over 900°C er hensikten å komme frem til den ønskede krystallinske strukturen for å oppnå ønskede termiske ekspansjonsegenskaper, samt i tillegg å fortsette sintringsprosessen slik at porøsitetsnivået blir redusert til det ønskede nivå. Det sintrede legemet blir så kjølt ned til romtemperatur ved en slik hastighet at ødeleggelser som skyldes termisk sjokk unngås.

Etter termisk behandling kan det glasskeramiske legemet bearbeides til dets sluttdimensjoner ved hjelp av konvensjonelle bearbeidingsmetoder.

Ovennevnte fremgangsmåte er særlig anvendelig for dannelse av tette, høyekspanderende glasskeramer. Innen enkelte anvendelsesområder, slike som involverer porøse bærere for tette keramiske membraner som nevnt ovenfor, er det ønskelig med et kontrollert nivå av porøsitet. Forskjellige metoder er tilgjengelige for denne type av materiale for å introdusere porøsitet. Som nevnt ovenfor, er partikkelstørrelsen til glassforløperpulveret en meget viktig faktor ved bestemmelsen av det totale nivå av porøsitet. Særlig er reduksjonen av glasspulveret til submikron størrelser ofte blitt observert å hindre sintring og lede til glasskeramer med innbyrdes porøsitet. Denne metoden er imidlertid ikke den foretrukne metoden da den ikke er lett å kontrollere og dens effektivitet varierer fra ett materiale til et annet. En bedre metode er å lage endringer i sammensetningen av glassforløperen for å hindre sintring. I dette tilfellet ble ekskludering av oksider som Al_2O_3 , B_2O_3 og ZnO funnet å hindre sintring og å fremme generering av mikrostrukturer med innbyrdes porøsitet. I tillegg er inntak av oksider slik som CuO , K_2O og NiO i små mengder (0-5 vekt%) funnet å redusere sintringsevnen til pulverne og at det ofte fører til glasskeramer med åpen porøsitet. Denne metoden har imidlertid også enkelte begrensninger da en endring av kjemien til glassforløperen uunngåelig har en innvirkning på dets ekspansjonsegenskaper som i noen tilfeller kan være uønskede. En ytterligere metode for å fremme porøsiteten til disse glasskeramene er å varme opp meget langsomt ($<2^\circ\text{C}/\text{min}$) gjennom det temperaturområdet hvor sintring og krystallisering inntreffer (f.eks. 750°C til 900°C). Denne metoden er særlig effektiv for de materialene som har den høyeste termiske ekspansjonskoeffisienten etter varmebehandling da det er disse som er funnet å ha den svakeste sintringsevnen.

En foretrukket metode for å kontrollere graden av åpen porøsitet og den generelle målestokken for porøsitet er tilsatsen av prekrystallisert, glasskeramisk pulver til glassforløperpulveret før dannelsen av mellomproduktet. I dette tilfellet; jo høyere forholdet av prekrystallisert pulver som er i blandingen, jo svakere er sintringen og jo høyere er nivået av avvikende porøsitet i den varmebehandlede glasskeramen. Ved bruk i kombinasjon med variasjon i partikkelstørrelse for å kontrollere sintringsevnen, har denne metoden den fordel at både målestokken og graden av porøsitet kan endres. Sammenblanding av prekrystallisert og glassaktig pulver av den samme sammensetningen gir den fordel at ekspansjonsegenskapene til sluttmaterialet i stor utstrekning er uavhengig av porøsitetsgraden.

Oppfinnelsen omhandler primært fremstilling av selvbærende, glasskeramisk materiale med høy mykningstemperatur ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$ eller høyere) og en termisk ekspansjonskoeffisient høyere enn $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\text{-}950^{\circ}\text{C}$) inneholdende, på en vektprosentbasis, 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂ ved følgende trinn:

- a) et råmateriale av glass smeltes ved en temperatur høyere enn 1450°C og at den derved dannede smelten kjøles raskt til en temperatur under 900°C og deretter til omgivelsestemperatur for dannelsen av en glassforløper,
- b) glassforløperen knuses til et sintrerbart glasspulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området 1 mikron til 100 mikron,
- c) glasspulveret omdannes til et mellomprodukt med en passende form, med eller uten et organisk prosesshjelpemiddel, og deretter utsettes mellomproduktet for en termisk behandling bestående av et oppvarmingstrinn med en gjennomsnittlig oppvarmingshastighet som ikke overstiger $100^{\circ}\text{C}/\text{minutt}$ i temperaturområdet 750°C til 900°C .

Den foretrukne sammensetningen av det glasskeramiske materialet, på vektprosentbasis, er 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂ og opptil 5% B₂O₃ og muligens opptil 15% av andre metalloksider og velegnede glasskeramiske komponenter som fluorider, nitrider etc. I trinn b) i fremstillingsprosessen av ovennevnte glasskeramiske materiale er gjennomsnittlig partikkelstørrelse til glasspulveret foretrukket å være 2-50 mikron.

En annen utførelsesform er at et prekrystallisert glasspulver som har den samme sammensetningen som glassforløperpulveret tilsettes glassforløperpulveret fra trinn b) før dannelsen av mellomproduktet og at det prekrystalliserte glasspulveret er fremstilt ved oppvarming av en avkjølt glassforløper fra trinn a) til en temperatur høyere enn 800°C for å initiere krystallisering og deretter knust som i trinn b).

Mellomproduktet i trinn c) er videre varmet opp til en temperatur høyere enn 900°C, foretrukket høyere enn 1000°C, for å oppnå en grad av krystallisering på minst 50 volum%.

En annen utførelse av oppfinnelsen er å anvende det glasskeramiske materialet som middel for å binde sammen forskjellige typer materiale som har lik eller forskjellig termisk ekspansjonskoeffisient og å anvende det glasskeramiske materialet som et understøttelsemateriale for en ione-/elektronledende keramisk membran.

Hensikten og de spesielle trekk ved oppfinnelsen er definert ved de vedlagte krav.

Oppfinnelsen er videre forklart og belyst i de følgende eksempler.

Som et eksempel er den kjemiske sammensetningen av noen av glassforløperne og glasskeramene innenfor rammen av denne oppfinnelsen angitt i Tabell 1. Sammensetningene er gitt som en vektprosent på en oksidbasis.

Tabell 1 Sammensetninger av MgO-BaO-SiO₂ basert glasskeramer

Glass nr.	SiO ₂	MgO	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SrO	K ₂ O
1	43,3	22,9	24,9	5,3	1,1	2,5		
2	36,1	19,8	37,5	3,4	1,0	2,2		
3	36,7	20,1	38,2	3,5	1,5			
4	35,4	19,4	36,8	3,4	2,9	2,1		
5	38,9	23,1	31,2	3,7	1,6	1,5		
6	41,2	26,4	24,4	3,9	1,7	2,4		
7	45,5	30,6	13,2	2,8	1,8	6,1		
8	38,3	21,2	31,4		1,5	1,5	6,1	
9	38,2	16,8	34,5	4,7	1,1	2,1		2,6
10	32,6	14,5	46,9	3,1	0,9	2,0		
11	37,2	18,7	36,6	4,6		2,9		

Eksempel 1

Dette eksemplet viser høyekspanderende glasskeramer som er fremstilt på en slik måte at de er tette etter varmebehandling; dvs. de har ingen åpen porøsitet. Eksempler på termiske ekspansjonsegenskaper til disse materialene etter varmebehandling av kompakt pulver er vist i Tabell 2. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse for precursor glassene var 5-10 mikron for alle materialene som er listet opp i Tabell 2.

Tabell 2 Termiske ekspansjonsegenskaper til MgO-BaO-SiO₂ baserte glasskeramer

Glass nr.	Varmebehandling			CTE[20-950°C] (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Dilatometrisk mykningspunkt (°C)
	Oppvarmingshastighet (500°C til oppholdstemperatur)	Oppholdstrinn (temperatur/time)	Kjølehastighet (oppholdstrinn til <700°C)		
1	6°C/min	1100°C/1t	10°C/min	12,2	1040
1	6°C/min	1000°C/1t	10°C/min	13,3	1020
2	12°C/min	1100°C/1t	10°C/min	15,4	1020
3	12°C/min	1100°C/1t	10°C/min	15,1	990
3	12°C/min	1100°C/1t	2°C/min	16,2	1005
4	12°C/min	1100°C/1t	2°C/min	13,3	950
5	6°C/min	1100°C/1t	2°C/min	13,9	1010
6	6°C/min	1100°C/1t	2°C/min	11,7	1035
7	12°C/min	1100°C/1t	2°C/min	9,3	1100
8	12°C/min	1100°C/1t	2°C/min	12,8	1005
9	12°C/min	1100°C/1t	10°C/min	16,4	1025
10	6°C/min	1100°C/1t	10°C/min	14,7	970

Kornstørrelsen for disse glasskeramene i Tabell 2 er avhengig av fordelingen av partikkelstørrelsen til glassforløperpulveret. Innenfor det undersøkte området (dvs. gjennomsnittlig partikkelstørrelse av glassforløper er 5-10 mikron) ble kornstørrelsen i glasskeramen funnet å ha et gjennomsnitt på 1-5 mikron. Kornmorfologien ble funnet å være utpreget belte- eller linselignende med et sideforhold på 2-5, og de mekaniske egenskapene som skyldes denne type mikrostruktur ble funnet å være moderate til gode (>100 MN.m⁻²).

Sintringsegenskapene til de forskjellige glassforløperpulverene er funnet å være tilstrekkelig kompatible for å tillate strukturer med graderte ekspansjonsegenskaper å bli fremstilt ved ko-sintring av forskjellige pulvere. Ved én slik metode ble komponenter med gradert termisk ekspansjonskoeffisient fremstilt ved kald (romtemperatur), enakset pressing i en sylindrisk metallpressform. En kom-

binasjon av et polyakrylat bindemiddel og en klorinert parafinmykner ble tilsatt de forskjellige glassforløperpulverene eller blandinger derav før pressing av mellomproduktet. Lag ble bygd opp individuelt i pressformens hulrom og hvert enkelt ble utsatt for et enakset trykk på 125 MN.m^{-2} før introduksjon av pulver til etterfølgende lag. Med en gang alle lag var på plass ble laminatet utsatt for et enakset trykk på 250 MN.m^{-2} før fjerning fra pressformen. Laminatene ble varmebehandlet til en temperatur på 1100°C i én time og kjølt 2°C/min . Bruddsikre, graderte ekspansjonslegemer som dekker ekspansjonsområdet $<10 \times 10^{-6}$ til $>16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($20\text{-}950^\circ\text{C}$) kunne produseres hvor økningen i ekspansjonskoeffisient mellom tilstøtende lag var opprettholdt til under $0,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($20\text{-}950^\circ\text{C}$). Tykkelsen på hvert enkelt lag av laminatet varierte innen området $0,5\text{-}1,5 \text{ mm}$ uten synlige tilfeller av cracking. Andre metoder for å produsere graderte ekspansjonskomponenter slik som dip-belegging og båndstøping/-laminering er like godt egnet for disse MgO-BaO-SiO_2 baserte glasskeramene.

Den suksessfulle anvendelsen av disse høyekspanderende glasskeramene som middel for sammenføyning av forskjellige typer materiale er blitt demonstrert på to måter. Ved å ta høyekspanderende keramer slik som stabilisert zirconia, nikkeloksid samt de varmebehandlede glasskeramene som substratmaterialer ble det utført sammenføyningsforsøk hvor glasskeramer med egnede ekspansjonskarakteristika ble anvendt (nært tilpasset i ekspansjonskoeffisient eller ubetydelig lavere i ekspansjon). I den første metoden ble glassforløperpulver omdannet til en pasta ved å anvende et passende organisk suspenderende middel og pastaen ble påført direkte mellom overflatene som skulle sammenføyas. Etter tørking ble sammenføyningene varmet opp ved 12°C/min til en sluttemperatur i området $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Sammenføyningen ble gjennomført uten behov for å anvende trykk mellom overflatene som skulle bindes sammen.

I den andre metoden ble tynne fiberemner av glasspulver plassert mellom overflatene som skulle sammenføyas. Disse fiberemnene ble fremstilt enten ved tapestøping og kutting eller ved å presse ut tynne lag fra glassforløperpulveret ved å bruke et lignende bindemiddel/mykner system som det som ble brukt for frem-

stilling av graderte ekspanderende komponenter. Trykk, i området 10-20 kN.m², ble påført de sammenføyde overflatene i løpet av varmebehandlingen av disse for å hjelpe sammenbindingen. Sammenbindingene fremstilt ved hver av disse metodene ble funnet å ha utmerkede mekaniske egenskaper og var knusefrie i de tilfeller hvor bindingsmaterialet hadde en lik eller svakt lavere ekspansjonskoeffisient enn keramen(e) som den pleide å være bundet til.

Eksempel 2

Dette eksemplet viser en høyekspanderende glasskeram med åpen porøsitet basert på glass 11.

Glass 11, som ikke inneholder B₂O₃ (Tabell 1), ble separert i to fraksjoner før knusetrinnet i fremstillingsprosessen. Én av disse fraksjonene ble knust for å gi et glasspulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 5-10 µm. Den andre fraksjonen ble krystallisert ved å holde den ved en temperatur på 1050°C i én time før den utsettes for en lignende knuseoperasjon. De to fraksjonene ble nøye blandet sammen i forskjellige forhold og ved hjelp av et polyakrylat bindemiddel ble de derved dannede blandinger presset til pellets med en diameter på 13 mm og tilnærmet 5 mm tykkelse. Etter svak oppvarming til 500°C for å fjerne polyakrylat bindemiddelet ble de pressede pelletene varmet opp til 1100°C ved 12°C/min, holdt ved denne temperaturen i 1 time og så kjølt ned til under 500°C ved 10°C/min. Kjøling fra 500°C til romtemperatur foregikk ved ovnhastighet. Målinger etter varmebehandling avslørte at pellet produsert utelukkende fra det vitrøse forløperpulveret hadde en åpen porøsitet på <2%, mens det produsert fra det prekrystalliserte pulveret alene hadde over 25% åpen porøsitet. Porediameterne i disse materialene var generelt i området 1 til 10 µm. I alle tilfellene var ekspansjonskoeffisienten til de varmebehandlede glasskeramen på $14,5 \times 10^{-6} \pm 0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20-950°C).

De glasskeramiske materialene som fremstilles ifølge oppfinnelsen har den uvanlige kombinasjon av høy termisk ekspansjonskoeffisient (over $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (20-950°C) og et høyt mykningspunkt (~1000°C eller høyere). Dette medfører at disse materialene kan bindes til og tilpasses m.h.p. termisk ekspansjon, ulike teknisk anvendbare materialer slik som oksygen-ionledende og blandede ione-/elektronledende keramiske membraner i elektrokjemiske anordninger (SOFC's, som gassanalysatorer, oksygenseparatorer etc.) ved høye temperaturer.

I tillegg til dette kan nivået av åpen porøsitet skreddersys for å tilpasse spesielle metoder for anvendelse. For eksempel i det tilfellet hvor det er påkrevd at glasskeramen skal være et gasstett, strukturelt element i en høytemperatur elektrokjemisk celle (f.eks. understøttelsesramme eller gassmanifold) kan åpen (forbundet) porøsitet unngås ved å velge passende prosessstrinn i løpet av fremstillingsprosessen for glasskeramkomponenten. Hvis, på den andre siden, det er påkrevd at glasskeramen skal være porøs slik at gjennomtrengning av gass gjennom materialet er mulig (f.eks. som en porøs bærer for en keramisk membran) kan det gjøres modifiseringer i prosessstrinnene slik at det oppnås et glasskeramisk materiale med et nivå av åpen porøsitet høyere enn 20%.

Patentkrav

1. Et selvbærende, glasskeramisk materiale som har en høy myknings-temperatur ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$ eller over), og en termisk ekspansjonskoeffisient høyere enn $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\text{-}950^{\circ}\text{C}$),
karakterisert ved at
nevnte materiale inneholder, på en vektprosent basis, 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂ og at materialet er dannet ved følgende trinn:
 - a) et råmateriale av glass smeltes ved en temperatur høyere enn 1450°C og at den derved dannede smelten kjøles raskt til en temperatur under 900°C og deretter til omgivelsestemperatur for dannelselse av en glassforløper,
 - b) glassforløperen knuses til et sintrerbart glasspulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området 1 mikron til 100 mikron,
 - c) glasspulveret omdannes til et mellomprodukt med en passende form, med eller uten organiske prosesshjelpemidler, og deretter utsettes mellomproduktet for en termisk behandling bestående av et oppvarmingstrinn med en gjennomsnittlig oppvarmingshastighet som ikke overstiger $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mellom temperaturene 750°C og 900°C .
2. Glasskeramisk materiale ifølge krav 1,
karakterisert ved at
det nevnte materialet inneholder, på vektprosentbasis, 10-35% MgO, 10-55% BaO og 25-50% SiO₂ og opptil 5% B₂O₃ og eventuelt opptil 15% av andre metalloksider og passende glasskeramiske komponenter som fluorider og nitrider.
3. Glasskeramisk materiale ifølge krav 1,
karakterisert ved at
den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen til det oppmalte glasspulveret fra trinn b) er 2-50 mikron.

4. Glasskeramisk materiale ifølge krav 1,
karakterisert ved at
et prekrystallisert glasspulver som har den samme sammensetningen som
glassforløperpulveret tilsettes glassforløperpulveret fra trinn b) før dann-
elsen av mellomproduktet.
5. Glasskeramisk materiale ifølge krav 4,
karakterisert ved at
det prekrystalliserte glasspulveret er fremstilt ved oppvarming av en avkjølt
glassforløper fra trinn a) til en temperatur høyere enn 800°C for å initiere
krystallisering, og deretter oppmales som i trinn b).
6. Glasskeramisk materiale ifølge krav 1,
karakterisert ved at
mellomproduktet i trinn c) oppvarmes videre til en temperatur høyere enn
900°C, foretrukket høyere enn 1000°C, for å oppnå en grad av krystallisering
på minst 50 volum%.
7. Anvendelse av glasskeramisk materiale som angitt i krav 1-6 som middel for
å sammenføre forskjellige typer materialer som har like eller ulike termiske
ekspansjonskoeffisienter.
8. Anvendelse av glasskeramisk materiale som angitt i krav 1-6 som et bære-
materiale/understøttelsesmateriale for en ione-/elektronledende keramisk
membran.