



(10) **DE 10 2012 206 266 B3 2013.07.11**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 206 266.1**

(22) Anmelddetag: **17.04.2012**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.07.2013**

(51) Int Cl.: **C03C 8/24 (2013.01)**

C03C 3/089 (2012.01)

C03C 10/00 (2012.01)

C03C 27/02 (2012.01)

H01M 8/02 (2012.01)

C25B 9/00 (2012.01)

C04B 37/04 (2012.01)

C03C 3/095 (2013.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
SCHOTT AG, 55122, Mainz, DE

(72) Erfinder:
Gödeke, Dieter, Dr., 84032, Landshut, DE; Suffner, Jens, Dr., 84034, Landshut, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	43 34 438	C2
DE	198 57 057	C1
DE	10 2005 002 435	A1
DE	600 25 364	T2
US	6 532 769	B1
US	7 214 441	B2
EP	2 109 173	A2
EP	2 228 858	A1

(54) Bezeichnung: **Barium- und strontiumfreies glasiges oder glaskeramisches Fügematerial und dessen Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Glasiges oder glaskeramisches Fügematerial mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-750)} \geq 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, das bis auf höchstens Verunreinigungen frei ist von BaO und SrO und zum Herstellen von Fügeverbindungen mit chromhaltigen Legierungen oder chromhaltigen Stählen geeignet ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft barium- und strontiumfreie Fügematerialien, die zum Abdichten insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen oder Elektrolysezellen geeignet sind, und deren Anwendungen.

[0002] Unter Fügematerialien werden im Sinne der Erfindung Materialien verstanden, die aus einem Glasmaterial hervorgehend in amorpher, teilkristalliner und/oder kristalliner Form vorliegen können. Daher werden diese im Sinne der Erfindung als glasiges oder glaskeramisches Fügematerial bezeichnet. Diese Fügematerialien können als Glaslöte eingesetzt werden, aber auch in Form von Preformen etc..

[0003] Glasige oder glaskeramische Fügematerialien werden üblicherweise zum Herstellen von Fügeverbindungen eingesetzt, um insbesondere Glas- und/oder keramische Bauteile miteinander oder mit Bauteilen aus Metall in elektrisch isolierender Weise zu verbinden. Bei der Entwicklung von Fügematerialien auf Glasbasis wird deren Zusammensetzung oftmals so gewählt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient der Fügematerialien in etwa dem der miteinander zu verbindenden Bauteile entspricht, um eine dauerhaft stabile Fügeverbindung zu erhalten. Gegenüber anderen Fügeverbindungen, beispielsweise solchen aus Kunststoff, haben Fügematerialien auf Glasbasis den Vorteil, dass sie hermetisch dicht ausgeführt werden und höheren Temperaturen standhalten können.

[0004] Fügematerialien in Form von Glaslöten werden im allgemeinen oftmals aus einem Glaspulver hergestellt, das beim Fügevorgang, auch Lötvorgang genannt, aufgeschmolzen wird und unter Wärmeeinwirkung mit den zu verbindenden Bauteilen die Fügeverbindung ergibt. Die Fügetemperatur wird in der Regel etwa in Höhe der so genannten Sphärischtemperatur des Glases gewählt. Die Messung der Sphärischtemperatur ist ein dem Fachmann bekanntes Standardmessverfahren und kann mit einem Heiztischmikroskop erfolgen. Wird ein kristallisatonsfreies Glas als Fügematerial in Form eines Glaspulvers aufgeschmolzen und wieder abgekühlt, so dass es erstarrt, kann es üblicherweise bei der gleichen Schmelztemperatur auch wieder aufgeschmolzen werden. Dies bedeutet für eine Fügeverbindung mit einem Fügematerial im amorphen Zustand, dass die Betriebstemperatur, welcher die Fügeverbindung dauerhaft ausgesetzt sein kann, nicht höher als die Fügetemperatur sein darf. Tatsächlich muss die Betriebstemperatur bei vielen Anwendungen noch signifikant unter der Fügetemperatur liegen, da die Viskosität des Fügematerials bei steigenden Temperaturen abnimmt und ein gewissermaßen fließfähiges Glas bei hohen Temperaturen und/oder Drücken aus der Fügeverbindung herausgepresst werden kann, so dass diese Ihren Dienst versagen kann. Aus diesem Grund müssen Fügematerialien auf Glasbasis für Hochtemperaturanwendungen üblicherweise eine Fügetemperatur aufweisen welche noch deutlich über der späteren Betriebstemperatur liegt. Dies ist mit nichtkristallisierenden Fügematerialien auf Glasbasis möglich – d. h. solchen, die nach dem Fügevorgang als amorphes Fügematerial vorliegen – oder aber durch zumindest teilkristalline Fügematerialien, bei denen das Grundglas beim Fügevorgang zumindest teilweise oder aber auch vollständig kristallisiert. Im Sinne der Erfindung werden teilweise oder vollständig kristallisierte Fügematerialien glaskeramische Fügematerialien oder Glaskeramik genannt.

[0005] Für besonders hohe Anwendungstemperaturen werden häufig keramische Materialien als Fügematerial verwendet, bei denen ein zumindest weitgehend amorphes Grundglas bei dem Fügevorgang zumindest teilweise oder aber auch vollständig kristallisiert. Die kristallinen Phasen bzw. die Keramiken weisen i. d. R. deutlich von dem amorphen Grundglas abweichende Eigenschaften z. B. bzgl. der thermischen Ausdehnung oder der Glasübergangstemperaturen auf, so dass das gesamte System aus amorpher Glashasse und kristallinen Phasen ebenfalls andere Eigenschaften aufweisen kann als das amorphe Grundglas alleine. Insbesondere kann die für das Wiederaufschmelzen benötigte Temperatur bei glaskeramischen Fügematerialien deutlich über der des amorphen Grundglases liegen. Ob aus einem amorphen Grundglas bei dem Fügevorgang ein amorphes Glas oder eine Glaskeramik entsteht, hängt bei geeigneter Zusammensetzung des Grundglases zu einem großen Anteil von der Verfahrensführung beim Verbindungs vorgang ab, insbesondere von den Aufheiz- und Abkühlungskurven. Der Begriff glasiges oder glaskeramisches Fügematerial umfasst daher im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl das Grundglas als auch das nach seiner Anwendung daraus entstehende System, unabhängig davon, ob es amorph ist, teilkristallin und/oder vollständig kristallisiert.

[0006] Ein Einsatzgebiet von Fügematerialien mit hoher Aufschmelztemperatur sind z. B. Fügeverbindungen in Hochtemperaturbrennstoffzellen, welche z. B. als Energiequelle in Kraftfahrzeugen oder zur dezentralen Energieversorgung eingesetzt werden können. Ein wichtiger Brennstoffzellentyp sind beispielsweise die so genannten Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC, solid Oxide fuel cell), welche sehr hohe Betriebstemperaturen von bis zu etwa 1100°C aufweisen können. Die Fügeverbindung mit dem Fügematerial wird dabei üblicherweise zur Herstellung von Brennstoffzellen-Stacks, d. h. für die Verbindung mehrerer einzelner Brennstoffzellen

zu einem Stapel (engl. Stack) verwendet. Solche Brennstoffzellen sind bereits bekannt und werden kontinuierlich verbessert. Insbesondere geht der Trend in der aktuellen Brennstoffzellenentwicklung im allgemeinen zu geringeren Betriebstemperaturen. Einige Brennstoffzellen erreichen schon Betriebstemperaturen unter 800°C, so dass eine Absenkung der Fügetemperaturen möglich und aufgrund der dann geringeren Temperaturlastung der SOFC-Komponenten beim Fügevorgang auch erwünscht ist.

[0007] Im Aufbau ähnlich den Brennstoffzellen sind Elektrolysezellen, insbesondere Festoxidelektrolysezellen (SOEC, solid Oxide electrolysis cell), welche zur Herstellung von chemischen Elementen und/oder Verbindungen eingesetzt werden können und beispielsweise bei der Speicherung und/oder Umwandlung von erneuerbar erzeugter Energie eine Rolle spielen können. Diese sind ebenfalls ein bevorzugtes Einsatzgebiet der erfundungsgemäßen Fügematerialien.

[0008] Ein weiteres Einsatzgebiet von den hierin beschriebenen Fügematerialien sind jedwede Bauteile, z. B. Sensoren und/oder Aktuatoren, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Anwendungsbeispiele finden sich im Abgasstrang einer Energieerzeugungseinheit, oder im Brennraum selbst. Die Energieerzeugungseinheit kann beispielsweise ein Verbrennungsmotor, eine Flugzeugturbine, eine Gasturbine usw. sein. Die Fügematerialien werden dabei oftmals bei der Gehäusung dieser Sensoren und/oder Aktuatoren eingesetzt, beispielsweise um Gehäuseteile miteinander zu verbinden oder elektrische Durchführungen durch das Gehäuse zu realisieren. In diesen Anwendungen werden Betriebstemperaturen von über 800°C, sogar über 1000°C oftmals überschritten. Ebenso möglich sind Anwendungen im Bereich der solaren Energieerzeugung, z. B. in Sonnenöfen, oder für Durchführungen in besonders kritischen Bereichen, z. B. Kernkraftwerken, Fusionskraftwerken etc..

[0009] Noch höhere Betriebstemperaturen von über 1000°C werden bei Bauteilen benötigt, bei denen einzelne Komponenten aus Keramiken zusammengefügt werden müssen.

[0010] Die mögliche Betriebstemperatur von glasigen oder glaskeramischen Fügematerialien, aber auch ihre damit verbundenen chemischen Eigenschaften und ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient, sind maßgebliche Kriterien, welche das Fügematerial für die angedachten Anwendungen qualifizieren. Die chemischen Eigenschaften des Fügematerials soll insbesondere bei der Betriebstemperatur kompatibel zu dem Material sein, das durch das Fügematerial verbunden wird, und ebenfalls zu der Umgebung. Beispielsweise sollen glasige oder glaskeramische Fügematerialien oftmals chemisch so beständig sein, dass Sie den in Brennstoffzellen oder Elektrolyseeinheiten eingesetzten oder entstehenden Stoffen und/oder Stoffgemischen sowie weiteren Reaktionsprodukten dauerhaft widerstehen können.

[0011] Glasige oder glaskeramische Fügematerialien als solche sind aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt. Wenige eignen sich allerdings für Hochtemperaturanwendungen.

[0012] Die DE 600 25 364 T2 beschreibt ein glaskeramisches Verbindungsmaaterial, das auf dem System BaO-SrO-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ besteht. Es werden Glaskeramikzusammensetzungen offenbart, die mindestens 20 mol% BaO und bis zu 20 mol% B₂O₃ aufweisen.

[0013] Gegenstand der DE 10 2005 002 435 A1 sind Glaskeramiken als Fügematerial für Hochtemperaturanwendungen. Das Materialsystem erlaubt ebenfalls signifikante Mengen an BaO und enthält mindestens 15 Gew.% B₂O₃. Über die physikalischen Eigenschaften werden keine Angaben gemacht.

[0014] In der US 6,532,769 B1 ist eine Fügung mit einem Glas beschrieben, das mindestens 20 mol% BaO enthält.

[0015] Die DE 198 57 057 C1 beschreibt alkalifreie Glaskeramiken als Fügematerialien, deren erzeugbaren Zusammensetzung SrO und/oder BaO zu jeweils mindestens 2 mol% enthalten.

[0016] All diesen Gläsern bzw. Glaskeramiken ist gemein, dass sie nennenswerte Mengen von BaO enthalten können. BaO wird gerne als Bestandteil solcher Materialien verwendet, um den erwünschten hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten einzustellen. Neben dem Glasbildner SiO₂ wird BaO somit zu einer Hauptkomponente des Glases oder der Glaskeramik. Alle diese hoch Bariumoxid haltigen Gläser sind allerdings mit dem Nachteil behaftet, dass sie Grenzflächenreaktionen mit Chrom eingehen und somit nur eine geringe Benutzung und geringe Haftkraft auf chromhaltigen Materialien aufweisen. Ihre thermische Zyklierbarkeit ist dadurch ebenfalls negativ beeinflusst. Das hat zur Folge, dass Fügeverbindungen mit hoch chromhaltigen Materialien wie Chromstählen und Chromnickelstählen und diesen Gläsern instabil sind, d. h. dass die Glasschicht leicht von den hoch chromhaltigen Materialien abplatzt.

[0017] Bariumfreie Glasloten sind aus der US 7,214,441 B2 bekannt. Statt BaO sieht die Beschreibung SrO in den Mengen von mindestens 10 bis 25 mol% vor. Die Ausführungsbeispiele weisen einen Mindestgehalt für SrO von 18 mol% auf oder die einzigen kein SrO enthaltenden Beispiele weisen als Glasformer B_2O_3 in großen Mengen von mehr als 40 mol% auf. Hohe Gehalte an B_2O_3 verschlechtern die chemische Beständigkeit der Gläser signifikant, so dass sie nicht dauerhaft in den in den für Hochtemperaturanwendungen typischen Umgebungen, in denen üblicherweise aggressive Medien und/oder aggressive Substanzen auftreten, angewendet werden können. Aufgrund des hohen Gehaltes an SrO ist außerdem auch eine schlechte chemische Beständigkeit in Kontakt zu chromhaltigen Legierungen zu beobachten.

[0018] Für diese und die SrO haltigen Varianten hat sich gezeigt, dass mit ihnen keine dauerhaft stabilen Fügeverbindungen hergestellt werden können.

[0019] Die EP 2 228 858 A1 und die EP 2 109 173 A2 offenbaren SOFC Stacks, die mit einem Glasmaterial verbunden sind, das La-Sr-Mn-O Perovskite und somit Strontium enthält. Ein Beispiel eines Glases mit einem hohen Gehalt an SiO_2 von mindestens 57,7 mol% ist angegeben.

[0020] Die DE 43 34 438 C2 beschreibt ein Komposit-Glaslot, das zum Auslösen der Teilkristallisation die Komposit-Bestandteile als Kristallisierungskeim benötigt. Ein teilkristallines Glas mit einem relativ hohen Anteil von B_2O_3 von 13,7 mol% ist angegeben.

[0021] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein glasiges oder glaskeramisches Fügematerial zur Verfügung zu stellen, das frei ist von Barium und Strontium und einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-750)}$ im Temperaturbereich von 20°C bis 750°C von mindestens $7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ aufweist, so dass dauerhaft stabile Fügeverbindungen von chromhaltigen Materialien wie chromhaltigen Stählen oder Chromlegierungen und dem Fügematerial hergestellt werden können. Ebenfalls Aufgabe der Erfindung ist das Bereitstellen von Fügeverbindungen beinhaltend das erfindungsgemäße Fügematerial sowie Anwendungen des erfindungsgemäßen Fügematerials.

[0022] Die Aufgabe wird gelöst durch die Fügematerialien und/oder Anwendungen gemäß den unabhängigen Ansprüchen. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0023] Alle im weiteren genannten Prozentangaben sind, sofern nichts anderes gesagt wird, Angaben in mol % auf Oxidbasis.

[0024] Erfindungsgemäß ist das glasige oder glaskeramische Fügematerial bis auf höchstens Verunreinigungen frei von BaO und SrO. Bis auf höchstens Verunreinigungen frei bedeutet, dass BaO und SrO dem Ausgangsmaterial nicht absichtlich beigegeben wird. Es ist aber mitunter nicht vermeidbar oder bzgl. des Aufwands nicht vertretbar, die durch natürliche Verteilung dieser Stoffe in den gewünschten Komponenten oder durch die Verarbeitung in der Glasherstellung bedingte Kontamination mit diesen Komponenten vollständig zu vermeiden. Daher kann es sein, dass geringe Mengen von BaO und SrO in dem erfindungsgemäßen Fügematerial aufgrund dieser Verunreinigungen vorhanden sind. Bevorzugt übersteigt der Gesamtgehalt von BaO und SrO jedoch nicht 0,2 mol%.

[0025] Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-750)}$ des erfindungsgemäßen Fügematerials beträgt mindestens $7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, bevorzugt mindestens $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und bevorzugt höchstens $9,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

[0026] Der Grund für das problematische Verhalten von BaO haltigen Fügematerialien wird darin gesehen, dass sich an der Grenzfläche zwischen dem chromhaltigen Fügepartner und dem Fügematerial Bariumchromatphasen bilden, welche die Verbindung schwächen können. Nach Yang et al [Solid State Ionics 160 (2003) ; 213–235] kommt es zu der Grenzflächenreaktion



[0027] Die Reaktion (1) erfolgt über Diffusion an der Grenzfläche, während in Reaktion (2) gasförmiges Chromoxid mit dem BaO reagiert.

[0028] Die Reaktionsprodukte beim Betrieb einer Brennstoffzelle, u. a. Wasserdampf, können große Poren an der Grenzfläche des chromhaltigen Materials und dem Fügematerial verursachen. Diese Poren können der Ausgangspunkt für Schadstellen sein.

[0029] Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Bariumchromatphase und dem chromhaltigen Material, z. B. CFY der Firma Plansee, kommt es häufig zu einer Delaminierung des Fügematerials von der Metallocberfläche.

[0030] Die Reaktion des glasigen oder glaskeramischen Fügematerials mit dem Cr aus dem chromhaltigen Material zeigt sich auch häufig an einer gelblichen Verfärbung des BaO haltigen Fügematerials, die hauptsächlich auf das sich bildende Bariumchromat ($BaCrO_4$) zurückzuführen ist. Aufgrund der Bildung der Bariumchromatphase verarmt das Fügematerial stark an Barium, wodurch eine verstärkte Kristallisation induziert wird.

[0031] Die Erfinder haben erkannt, dass SrO bei Kontakt mit hoch chromhaltigen Materialen ebenso wie BaO unerwünschte Grenzflächenreaktionen zeigt, was zu unerwünschten Grenzflächenphasen führen kann. Das gebildete Strontiumchromat besitzt ebenfalls einen zum glasigen oder glaskeramischen Fügematerial stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, weshalb aufgrund der beschriebenen Mechanismen instabile Fügeverbindungen resultieren können. Daher sind die sind die Fügematerialien erfindungsgemäß ebenso bis auf höchstens Verunreinigungen frei von SrO.

[0032] Die erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerialien enthalten CaO von 15% bis 45%. Es hat sich gezeigt, dass CaO haltige und BaO freie Fügematerialien nicht zur Bildung von Chromatphasen neigen. Es wird vermutet, dass die Chromatdiffusion in den erfindungsgemäßen Fügematerialien unterdrückt wird. Dadurch, dass somit keine Phasenumwandlung des erfindungsgemäßen Fügematerials stattfindet, weist die Kurve der thermischen Ausdehnung (d. h. die Darstellung des Werts der thermischen Ausdehnung über der Temperatur) auch keine Diskontinuitäten und/oder Sprünge auf, so dass ein besonders stabiler Fügeverbund erreicht wird. Bevorzugt ist der Bereich von 17% bis 45% oder 15% bis 40% für CaO, insbesondere für die zumindest teilweise kristallisierende Ausführung des Fügematerials.

[0033] MgO ist in dem erfindungsgemäßen Fügematerial optional und bis zu weniger als 30% enthalten. MgO trägt dazu bei, die Kristallisationseigenschaften des Fügematerials zu steuern. Ein weiterer positiver Effekt ist, dass der dielektrische Verlust durch MgO-haltige Fügematerialien gesenkt werden kann. Ferner kann die Schmelztemperatur und die Glasübergangstemperatur verringert werden.

[0034] Der Gehalt von MgO bewirkt ferner eine Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und stellt damit eine einfache Möglichkeit dar, das Fügematerial an die zu fügenden Bauteile anzupassen. Dieser Effekt beruht auch darauf, dass die Zugabe von MgO die Kristallisation von Enstatit ($MgSiO_3$) und/oder Mg_2SiO_4 bewirken kann, welches als Kritallphase mit hoher thermischen Dehnung bekannt ist ($\alpha_{(20-300)} = 8,9 \text{ bis } 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). MgO wirkt sich ebenso senkend auf die Glasübergangstemperatur T_g aus. Im Zusammenspiel mit CaO können die hochdehnenden Kristallphasen $CaMgSi_2O_6$ und/oder $Ca_3MgSi_2O_8$ gebildet werden.

[0035] Geringe Mengen von Al_2O_3 können in dem erfindungsgemäßen Fügematerial allerdings enthalten sein, nämlich von 0% bis 13%. Höhere Gehalte können ebenfalls zu unerwünscht niedrigen Werten von $\alpha_{(20-750)}$ führen und die Viskosität des Fügematerials zu stark erhöhen.

[0036] Der B_2O_3 Anteil beträgt erfindungsgemäß 0,1% bis weniger als 13%. Dieser Gehalt sorgt für ein ausreichendes großes Prozessfenster für die Einschmelzung des Fügematerials. Geringe Gehalte an Bor werden benötigt, damit das Fügematerial das Substrat bei hohen Temperaturen benetzt, bevor es kristallisiert. Die Obergrenze sollte jedoch nicht überschritten werden, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Fügematerials herabgesetzt würde. Weiterhin kann es bei Fügematerialien mit hohen Borkonzentrationen vorkommen, dass Bor sowohl bei der Herstellung des Fügematerials aus der Glasschmelze und/oder beim Aufschmelzen für den Fügeprozess und/oder während des Betriebs des mit dem Fügematerial gefügten Bauteils abdampft. Somit ist nicht auszuschließen, dass sich das Material über die Zeit graduell verändert und dass flüchtiges Bor einen negativen Einfluss auf den Betrieb z. B. der Brennstoffzelle oder Elektrolysezelle ausübt. In den beschriebenen Grenzen weist das Fügematerial eine sehr gute chemische Beständigkeit auf, die es beispielsweise auch in Hochtemperatur-Elektrolyseeinheiten (SOEC) einsetzbar macht.

[0037] Das erfindungsgemäße Fügematerial enthält ferner von 34% bis zu weniger als 57% SiO_2 . Bei höheren Gehalten kann $\alpha_{(20-750)}$ auf Werte von weniger als $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ fallen, bei kleineren Gehalten kann die chemische Beständigkeit in unerwünschtem Maß ab- und die Kristallisationsneigung zunehmen.

[0038] Des Weiteren sind als optionale vierwertige Komponenten TiO_2 und/oder ZrO_2 und/oder SnO_2 und/oder HfO_2 mit jeweils einem Gehalt von bis zu 10% in dem erfindungsgemäßen Fügematerial enthalten. Diese Oxide können insbesondere als Keimbildner für die in bestimmten Ausführungsformen gewünschte Teilkristallisation sowie eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g bewirken. Insbesondere die Kristallisationstemperatur lässt sich mit diesen Zusätzen steuern.

[0039] Weitere optionale dreiwertige Komponenten sind La_2O_3 und/oder Y_2O_3 mit einem Gehalt von jeweils bis zu 10%. Ebenso weitere dreiwertige optionale Komponenten sind Oxide R_2O_3 ausgewählt aus der Gruppe Ga_2O_3 und/oder In_2O_3 und/oder Dy_2O_3 mit einem Gehalt von bis zu 10%. Auch diese Komponenten sind in der Lage, das Kristallisierungsverhalten des Fügematerials beim Fügevorgang zu beeinflussen. Gleichzeitig können sie die Glasbildungstemperatur erhöhen. Außerdem kann ein Zusammenwirken der vierwertigen und dreiwertigen Komponenten ausgenutzt werden, um die Kristallisationseigenschaften zu steuern. Beispielsweise können Gehalte von ZrO_2 und Y_2O_3 während der Kristallisation zur Bildung der hochdehnenden kubischen ZrO_2 -Phase (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid) führen.

[0040] Ebenso können durch das Zusammenspiel von MgO und der dreiwertigen Komponenten die Kristallisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Fügematerialien gesteuert werden. Insbesondere kann bei den teilkristallinen Fügematerialien eine übermäßige Kristallisation sowie die Ausscheidung unerwünschter Kristallphasen vermieden werden.

[0041] Mit dem erfindungsgemäßen Fügematerial können bevorzugt maximale Werte von $\alpha_{(20-750)}$ bis zu $11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ erreicht werden. Bevorzugt ist der Bereich bis zu $9,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

[0042] Die Erfindung sieht vor, dass das erfindungsgemäße Fügematerial im glasigen Zustand erschmolzen werden kann und in seiner Funktion als Lotglas anschließend ausreichend glasig zum Fließen ist, um bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C gefügt werden zu können und im darauffolgenden Kristallisationsschritt eine schnelle Kristallisation aufweist, so dass eine glaskeramische Fügeschicht mit mehr als 50 Vol.% kristallinem Anteil erzeugt werden kann.

[0043] Es ist vorgesehen und ebenfalls von der Erfindung umfasst, dass das erfindungsgemäße Fügematerial (bis auf höchstens Verunreinigungen) frei von TeO_2 sein kann, unter anderem weil der Rohstoff als gesundheitsgefährdend für den menschlichen Körper gilt. Dies bedeutet, dass bevorzugt TeO_2 zu weniger als 0,3% und besonders bevorzugt zu weniger als 0,2% in dem erfindungsgemäßen Glaslot enthalten ist. Selbstverständlich umfasst die Erfindung die vollkommene Freiheit von TeO_2 .

[0044] Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Fügematerial 15% bis 40% CaO , ebenso bevorzugt 17% bis 40%, besonders bevorzugt mehr als 32% bis zu 45%. Bevorzugte Bereiche für MgO sind von 0% bis weniger als 10%, besonders bevorzugt mehr als 5% bis weniger als 10%. Bevorzugte Bereiche für Al_2O_3 sind 2% bis 13%, aber auch 0% bis 2%. Bevorzugte Bereiche für B_2O_3 sind 4% bis < 13%, aber auch 0,1 bis 10%. Der Bevorzugte Bereich für SiO_2 ist 34% bis 50%. Der bevorzugte Bereich für Y_2O_3 ist von 0,1% bis 7% für Y_2O_3 .

[0045] Alle diese bevorzugten und besonders bevorzugten Bereiche gelten ebenfalls für die genannten einzelnen Komponenten und nicht nur für die Gesamtheit der besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bereiche, jegliche Untergrenze kann mit jeglicher Obergrenze kombiniert werden und umgekehrt.

[0046] So sieht eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerials die folgenden Bereiche für die enthaltenden Komponenten vor: CaO von 17% bis 45%, MgO von 0% bis weniger als 10%, Al_2O_3 von 2% bis 13%, B_2O_3 von 4% bis < 13%, SiO_2 von 34% bis 50%, La_2O_3 von 0% bis 10%, Y_2O_3 von 0% bis 10%, TiO_2 von 0% bis 10%, ZrO_2 von 0% bis 10%, SnO_2 von 0% bis 10%, HfO_2 von 0% bis 10% und R_2O_3 von 0% bis 10%.

[0047] Eine ebenso bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerials sieht die folgenden Bereiche für die enthaltenden Komponenten vor: CaO von 15% bis 40%, MgO von 0% bis 30%, Al_2O_3 von 0% bis 2%, B_2O_3 von 0,1% bis 10%, SiO_2 von 34% bis < 57%, La_2O_3 von 0% bis 10%, Y_2O_3 von 0% bis 10%, TiO_2 von 0% bis 10%, ZrO_2 von 0% bis 10%, SnO_2 von 0% bis 10%, HfO_2 von 0% bis 10% und R_2O_3 von 0% bis 10%.

[0048] Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass das erfindungsgemäße Fügematerial zwingend Y_2O_3 enthält, und zwar mit einem Anteil von > 0% bis 10%, bevorzugt 0,1% bis 10%. Diese Komponente bewirkt eine Stabilisierung des Glasnetzwerkes. Dem dreiwertigen Y^{3+} -Kation werden netzwerkbildende Eigenschaften

zugeschrieben, welche T_g erhöhen. Die Obergrenze von 10% sollte nicht überschritten werden, da sonst dass Fließen des Fügematerials zu stark behindert wird. Y_2O_3 bewirkt weiterhin eine Unterdrückung unerwünschter Cordierit-Kristallisation ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Diese Kristallphase ist unerwünscht aufgrund ihrer sehr geringen thermischen Ausdehnung $\alpha_{(20-750)}$ im Bereich von ca. $0 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

[0049] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Fügematerial arm an den Alkalimetallen bzw. deren Oxiden Li_2O und/oder Na_2O und/oder K_2O . Besonders bevorzugt sind in dem Fügematerial in Summe weniger als 1 mol% dieser genannten Alkalimetallocide enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Fügematerial bis auf höchstens Spuren frei von diesen genannten Alkalimetallociden. Generell stehen Alkalimetalle in dem Ruf, die elektrischen Isolationseigenschaften negativ zu beeinflussen. Auch sinkt die chemische Beständigkeit mit einem steigenden Gehalt an Alkalimetallen.

[0050] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Fügematerial arm an den Oxiden Cs_2O und/oder Rb_2O und/oder Fr_2O . Daher enthält das erfindungsgemäße Fügematerial in Summe bevorzugt weniger als 5% Cs_2O und/oder Rb_2O . Auch diese Formulierung umfasst Gehalte der genannten Verbindungen von 0%.

[0051] Weitere Zusätze sind selbstverständlich möglich und ebenfalls von der Erfindung umfasst. Der Begriff Fügematerial umfasst im Sinne der Erfindung sowohl das amorphe Grundglas, welches vor dem Fügevorgang eingesetzt wird, als auch das aus dem Grundglas beim Fügen entstehende Material, das unter anderem glasig, teilkristallisiert, keramisch oder in sonstiger Form vorliegen kann.

[0052] Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Fügematerial zumindest weitestgehend frei von PbO , d. h. dass PbO zu höchstens 0,3% enthalten ist, und ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Fügematerial (bis auf höchstens Spuren) frei von PbO . Gleicher gilt für Bi_2O_3 , das als Einzelkomponente ebenfalls zu höchstens 0,3% und bevorzugt überhaupt nicht in dem Fügematerial enthalten ist.

[0053] Des Weiteren können durch Rohstoffe oder auch durch Läutermittel wie beispielsweise As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 und/oder $SrCl$ bedingte Verunreinigungen von jeweils bis zu 0,2% in dem erfindungsgemäßen Fügematerial enthalten sein.

[0054] In einer Alternative liegt das erfindungsgemäße Fügematerial nach dem Fügevorgang als amorphes Glas vor. Dies bedeutet, dass es im wesentlichen keine kristallinen Bereiche aufweist.

[0055] In einer weiteren Alternative liegt das erfindungsgemäße Fügematerial nach dem Fügevorgang als Glaskeramik vor, d. h. es ist zumindest teilweise kristallisiert.

[0056] Ob das erfindungsgemäße Fügematerial als amorphes Glas oder als Glaskeramik vorliegt, kann – neben der Austarierung der beschriebenen Komponenten – auch durch die Temperaturführung beim Fügevorgang bestimmt werden. Der Fügevorgang stellt eine im Vergleich zur Glaserzeugung durch Schmelzen der Rohstoffe nachträgliche Temperaturbehandlung dar. Durch die in der nachträglichen Temperaturbehandlung durchgeführte Kristallisation kann das Erweichen zu höheren Temperaturen verschoben werden und durch die Steuerung der Kristallisation das erfindungsgemäße Fügematerial für den jeweiligen Einsatzzweck angepasst werden.

[0057] Als kristalline Phase des glaskeramischen Fügematerials entsteht bevorzugt $CaSiO_3$ und/oder $CaMgSi_2O_6$ und/oder $MgSiO_3$ und/oder $YAlO_3$.

[0058] Durch die beschriebenen Gehalte an SiO_2 und/oder CaO kann verhindert werden, dass es zu dem sogenannten Cristobalitsprung in der Kurve der thermischen Dehnung kommt, bei dem sich Tiefcristobalit in Hochcristobalit umwandelt.

[0059] Weil das erfindungsgemäße Fügematerial zumindest weitestgehend frei ist von BaO und SrO entstehen als Kristallphasen ebenso nicht $SrSi_2O_5$ und/oder $SrSiO_3$ und/oder Sr_2SiO_4 und/oder $Sr_2Si_3O_8$ und/oder $Sr_2MgSi_2O_7$. Eine Bildung von Tridymit kann durch die erfindungsgemäßen Gehalte von CaO ebenfalls vermieden werden.

[0060] Bei der glaskeramischen Ausführungsform wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Fügematerials bevorzugt so eingestellt, dass es langsam kristallisiert. Würde es bereits sehr stark kristallisieren, ist eine ausreichende Benetzung der zu verbindenden Bauteile oft nicht gegeben. Insbesondere soll das Fügematerial beim Herstellen einer Fügeverbindung im allgemeinen in glasiger Form in die Verbindungsstelle

eingebracht werden können, da die für die Benetzung der zu verschmelzenden Bauteile benötigte Temperatur dann im allgemeinen tiefer liegt.

[0061] Die Sphärischtemperatur eines erfindungsgemäßen Fügematerials beträgt bevorzugt mindestens 850°C. Besonders bevorzugt beträgt sie mindestens 870°C. Dies entspricht in etwa der Fügetemperatur. Es wird davon ausgegangen, dass eine um 50°C unterhalb der Fügetemperatur liegende Betriebstemperatur langfristig und zuverlässig durch das erfindungsgemäße Fügematerial ermöglicht werden, womit die Betriebstemperatur eines damit gefügten Bauteils dauerhaft 800°C und mehr betragen kann. Wird die glaskeramische Variante des Fügematerials gewählt, können die Fügematerialien bis zur Fügetemperatur problemlos belastet werden. Die Kristallisationstemperatur sollte dabei mindestens 20°C, bevorzugt 40°C über der eigentlichen Fügetemperatur liegen, um so ein ausreichendes Verarbeitungsfenster des Fügematerials zu haben.

[0062] Das erfindungsgemäße Fügematerial wird im allgemeinen hergestellt, indem die Inhaltsstoffe in einer üblichen und dem Fachmann bekannten Glasschmelze zu einem Glas geschmolzen werden und dieses anschließend zu einem Glaspulver gemahlen wird. Das Glaspulver kann z. B. in Form einer dispensorfähigen Paste oder eines vorgesinterten Formkörpers in die Fügeverbindung eingebracht werden.

[0063] Das erfindungsgemäße Fügematerial kann nach seiner Herstellung als bevorzugte Anwendung aufgemahlen und als Füllstoff in anderen Materialien, insbesondere aber in anderen Fügematerialien oder Gläsern eingesetzt werden.

[0064] Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist, dass das Fügematerial ohne zusätzliche Keimbildner und/oder Zusätze auskommt, die die Kristallisation des Fügematerials bewirken. So ist eine schnelle Prozessierung des Materials möglich. Innerhalb einer Sinterung bei 850°C für zwei Stunden kristallisiert das Fügematerial aus dem Ausführungsbeispiel Nr.1 nahezu vollständig aus, so dass auch bei längeren Haltezeiten sich keine Änderungen von $\alpha_{(20-750)}$ ergeben. Ein weiterer Vorteil der Fügematerialien sind die hohen und stabilen Isolationseigenschaften der Fügematerialien bei den Betriebstemperaturen einer Brennstoffzelle.

[0065] Mit dem erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerial können Fügeverbindungen hergestellt werden, die das erfindungsgemäße Fügematerial enthalten. Bevorzugt sind somit Fügeverbindungen herstellbar zwischen zumindest zwei Metallbauteilen, insbesondere aus chromhaltigen Stählen und/oder Chromlegierungen, bei der die zumindest zwei Metallbauteile mit dem erfindungsgemäßen Fügematerial verbunden sind. Ebenso möglich und bevorzugt sind Fügeverbindungen zwischen zumindest zwei Keramikbauteilen, insbesondere aus Al_2O_3 und/oder Scandium-stabilisiertem Zirkonoxid (ScSZ), bei der die zumindest zwei Keramikbauteile mit dem erfindungsgemäßen Fügematerial verbunden sind. Weiterhin möglich und bevorzugt sind Fügeverbindungen zwischen zumindest einem Metallbauteil und einem Keramikbauteil, insbesondere aus den jeweils zuvor benannten Materialien, bei der das zumindest eine Metallbauteil und das zumindest eine Keramikbauteil mit dem erfindungsgemäßen Fügematerial verbunden ist. Bevorzugt werden Stapel (engl. Stacks) aus den genannten Fügeverbindungen hergestellt.

[0066] Optimale Festigkeiten einer Fügeverbindung können erreicht werden, wenn das Fügematerial in der thermischen Ausdehnung optimal an die zu verbindenden Materialien angepasst ist. Ferner dürfen auch durch eine Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch den Kristallisierungsprozess keine zu großen Spannungen in dem Material entstehen. Das erfindungsgemäße Fügematerial stellt dies unter anderem durch die Vermeidung von unerwünschten Kristallphasen sicher.

[0067] Das erfindungsgemäße Fügematerial ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften besonders geeignet für die Herstellung von hochtemperaturfesten Fügeverbindungen. Unter hochtemperaturfest wird im Sinne der Erfindung ein Temperaturbereich von mehr als 800°C verstanden. Es ist besonders geeignet für die Herstellung einer gasdichten, hochtemperaturstabilen, elektrisch isolierenden Fügeverbindung von Materialien mit einer thermischen Dehnung $\alpha_{(20-750)}$ zwischen $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Solche Materialien sind beispielsweise hochdehnende Stähle und/oder Legierungen wie CFY, oder aber auch Oxidkeramiken, insbesondere ZrO_2 und/oder Al_2O_3 .

[0068] Solche Fügeverbindungen im Hochtemperaturbereich können besonders vorteilhaft in Brennstoffzellen, insbesondere SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), eingesetzt werden. Ein Beispiel einer Anwendung in Brennstoffzellen ist das Verbinden von einzelnen SOFCs zu einem SOFC-Stack. Ein weiteres Beispiel sind Hochtemperaturelektrolyse-Einheiten (SOEC). Deren Elektrolyte stellen üblicherweise besondere Anforderungen an die chemische Beständigkeit der sie umgebenden Materialien und damit auch an das Fügematerial.

[0069] Weitere Anwendungsfelder sind Sensoren in Verbrennungsaggregaten, beispielsweise Automobilanwendungen, Schiffsmotoren, Kraftwerken, Flugzeugen und/oder in der Raumfahrttechnik. Eine bevorzugte Anwendung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerials für die Herstellung von Sensoren und/oder Aktuatoren z. B. im Abgasstrang und/oder im Brennraum von Energieerzeugungseinheiten, beispielsweise von Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren, Gasturbinen, Flugzeugturbinen, Blockheizkraftwerken usw.. Ebenso möglich sind elektrische Durchführungen insbesondere in Kernkraftwerken, Fusionskraftwerken, Heizkraftwerken, Sonnenöfen und/oder chemischen Reaktoren etc..

[0070] Das erfindungsgemäße glasige oder glaskeramische Fügematerial kann allerdings auch zur Herstellung von Sinterkörpern mit hoher Temperaturbeständigkeit verwendet werden. Herstellungsverfahren von Sinterkörpern sind hinlänglich bekannt. Im allgemeinen wird dabei das Ausgangsmaterial des erfindungsgemäßen Fügematerials in Pulverform miteinander vermischt, mit einem im allgemeinen organischen Binder vermengt und in die gewünschte Form gepresst. Statt der Pulver der Ausgangsmaterialien kann auch ein bereits aufgeschmolzenes erfindungsgemäses Material vermahlen und mit dem Binder vermischt werden. Der gepresste Fügematerial-Binder-Körper wird daraufhin auf Sintertemperatur gebracht, wobei der Binder ausbrennen kann und die Komponenten bei der Sintertemperatur zusammensintern können. Der so erhaltene Sinterkörper kann daraufhin in Kontakt mit den zu verbindenden Bauteilen gebracht werden und durch einen Lötvorgang diese verbinden und/oder mit diesen verbunden werden.

[0071] Die Verwendung von Sinterkörpern beim Verlöten hat den Vorteil, dass der Sinterkörper ein Formbauteil ist und in nahezu beliebige Geometrien gebracht werden kann. Eine beispielsweise häufig verwendete Form ist ein Hohlzylinder, der zusammen mit einem elektrischen Kontaktstift in Durchführungsöffnungen von Metallbauteilen eingebracht werden kann, um durch die Verlötzung eine vorzugsweise hermetisch dichte Glas-Metall-Durchführung oder Glaskeramik-Metall-Durchführung mit einem elektrisch isolierten Kontaktstift zu erhalten. Solche Durchführungen werden in vielen elektrischen Bauteilen eingesetzt und sind dem Fachmann bekannt.

[0072] Eine weitere bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen glasigen oder glaskeramischen Fügematerials ist die Herstellung von Folien, die das Fügematerial beinhalten. Solche Folien sind ähnlich dem zuvor beschriebenen Sinterkörper, können aber weitgehend flexibel ausgeführt sein. Aus ihnen können Formen ausgestanzt und auf vorteilhafte Weise dazu verwendet werden, um flächige Bauteile miteinander zu verbinden.

[0073] Die Erfindung wird im folgenden anhand der Eigenschaften erfindungsgemäßer Fügematerialien näher beschrieben.

[0074] Die Zusammensetzung von beispielhaften erfindungsgemäßen Fügematerialien sowie deren physikalische Eigenschaften sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Angabe der Anteile der Komponenten erfolgt in mol% auf Oxidbasis.

[0075] Die glasigen, d. h. amorphen Fügematerialien können auch das Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen glaskeramischen, d. h. zumindest teilkristallinen Fügematerialien sein. Die Kristallisation kann insbesondere durch geeignete Prozessführung beim Lötvorgang erreicht werden. Diese Prozesse sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Es bedeuten in Tabelle 1:

$\alpha_{(20-750)}$	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von 20°C bis 750°C
$\alpha_{(20-300)}$	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von 20°C bis 300°C
T_{Sintern}	Sintertemperatur
$T_{\text{Erweichen}}$	Erweichungstemperatur
$T_{\text{Sphärisch}}$	Sphärischtemperatur
T_x	Peak-Kristallisationstemperatur

[0076] Zur Herstellung der Beispiele wurde zuerst das Ausgangsmaterial in einer Glasschmelze erschmolzen. Nachfolgend wurde daraus durch einen Mahlprozess das im allgemeinen pulverförmige glasige Fügematerial hergestellt. In den vorliegenden Beispielen wurde aus den erschmolzenen Fügematerialien ein Pulver mit einer Korngrößenverteilung mit einem D(50) von ca. 10 µm und einem D(99) < 63 µm bereitgestellt.

[0077] Anschließend erfolgt die thermische Charakterisierung der Fügematerialien mittels eines Heiztischmikroskop. Aus dem zu charakterisierenden Fügematerial in Pulverform wird dafür ein zylinderförmiger Probenkörper gepresst, der auf einer keramischen Grundplatte mit 10 K je Minute aufgeheizt wird. Die Formän-

derungen des Probenkörpers werden beobachtet, wobei sich mit steigender Temperatur für eine nichtkristallisierende Probe in der Regel folgende charakteristische Punkte ergeben, denen sich bestimmte Viskositäten zuordnen lassen. Auf diese Weise kann die Sphärischtemperatur ermittelt werden.

[0078] Alle Beispiele der Tabelle sind frei von BaO und frei von SrO. Beispiel Nr. 3 als Vergleichsbeispiel weist eine vergleichsweise niedrigere thermische Dehnung als die Beispiele Nr. 1, 2 und 4 auf, insbesondere im niedrigeren Temperaturbereich. Es zeigt auch keinen Wert für T_K , weil es als amorphes Glas ausgeführt wurde. Aufgrund seines hohen SiO₂-Gehaltes ist speziell dieses Fügematerial stärker amorph als die anderen Beispiele und besitzt auch die höchste Haftkraft auf dem häufig für Brennstoffzellen eingesetzten Material CFY.

[0079] Beispiele Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 4 bilden als Kristallphasen Wollastonit (CaSiO₃), Diopsid (CaMgSi₂O₆), Clinoenstatit (MgSiO₃) und Yttrium Aluminat (YAlO₃) aus.

[0080] Alle Beispiele zeigen Werte von $T_{\text{Sphärisch}}$ deutlich über 800°C. Die Bauteile werden mit dem erfindungsgemäß Fügematerial üblicherweise bei $T_{\text{Sphärisch}}$ gefügt, so dass $T_{\text{Sphärisch}}$ weitestgehend der Fügetemperatur entspricht.

[0081] In der glasigen Variante können Fügeverbindungen mit den erfindungsgemäß Fügematerialien dauerhaft Temperaturen bis nahe an die Fügetemperatur ausgesetzt werden. Werden zumindest teilweise kristallisierende, d. h. glaskeramische Varianten der erfindungsgemäß Fügematerialien eingesetzt, erfolgt die Kristallisation vorzugsweise während des Fügevorgangs. Das zumindest teilweise kristallisierte Fügematerial weist dann eine verglichen mit dem nicht kristallisierten Fügematerial erhöhte Schmelztemperatur auf, welche bei vollständiger Kristallisation der Schmelztemperatur der Hauptkristallphase entspricht. Durch diesen Temperatursprung können mit der glaskeramischen Variante der erfindungsgemäß Fügematerialien verbundene Bauteile höheren Temperaturen ausgesetzt werden als bei ihrer Herstellung erforderlich ist. Dadurch werden manche Bauteile überhaupt erst herstellbar.

[0082] In der Tabelle mit den Ausführungsbeispielen sieht man besonders große Sprünge beim Vergleich von $T_{\text{Sphärisch}}$ und T_x bei den Beispielen Nr. 1 und Nr. 2. Der deutlich höhere Al₂O₃-Gehalt im Beispiel Nr. 2 führt zu einer Kristallisation bei höheren Temperaturen. Ein weiterer Haupteffekt ist eine Erhöhung von T_g . Eine Erhöhung der Anteile von B₂O₃ hingegen bewirkt eine Absenkung von T_g . CaO hat den stärksten Einfluss auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Eine Erhöhung von CaO führt zu einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

[0083] Die erreichten Werte für die thermische Ausdehnung $\alpha_{(20-750)}$ ermöglichen es in vorteilhafter Weise, dass die erfindungsgemäß Fügematerialien für die Herstellung einer gasdichten hochtemperaturstabilen, elektrisch isolierenden Verbindung von Materialien mit einer thermischen Dehnung ab $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und bevorzugt bis etwa $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eingesetzt werden können. Solche Materialien sind beispielsweise hochdehnende Stähle, hoch chromhaltige Legierungen sowie Oxidkeramiken, insbesondere ZTO₂ und Al₂O₃. Insbesondere können Fügeverbindungen von ZTO₂ mit ZrO₂ sowie ZrO₂ und anderen Materialien mit hoher thermischer Ausdehnung sowie hochdehnende Stähle und Legierungen realisiert werden.

[0084] Dies und die erreichte Fügetemperatur und/oder Peak-Kristallisationstemperatur ermöglichen auch den Einsatz in SOFC und SOEC. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß Fügematerialien ist, dass sie aufgrund des Verzichts auf BaO und SrO chemisch kompatibel mit den hoch chromhaltigen Materialien sind.

[0085] Dadurch und durch das stetige Verhalten ihrer thermischen Ausdehnung haften sie sehr gut auf den zu fügenden Materialien und ermöglichen so die Herstellung einer dauerhaft stabilen Fügeverbindung. Das erfindungsgemäß Fügematerial weist außerdem eine sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber Säure-, Laugen und Wasserangriffen auf, so dass die mit den erfindungsgemäß Fügematerialien hergestellten Bauteile in chemisch aggressiven Umgebungen einsetzbar sind.

Tabelle 1

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3 (Vergleich)	Nr. 4	Nr. 5
SiO ₂	38,7	36,4	48,3	34,0	35,0
B ₂ O ₃	8,9	4,49	13,9	5,0	4,5

Al ₂ O 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 ₂ O	-	-	-	-	
Y ₂ O ₃	1,4	-		1,4	
ZrO ₂	-	-		-	2,0
$\alpha_{(20-300)}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	8,7	8,0	5,9	8,8	8,2
$\alpha_{(20-750)}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	9,8	8,8	8,3	9,6	9,0
T _g [°C]	666	695	663	694	714
T _{Sintern} [°C]	705	767	759	754	730
T _{Erweichen} [°C]	810	904	910	858	867
T _{Sphärisch} [°C]	850	930	945	916	915
T _x [°C]	944	980	-	950	980

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 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 K ⁻¹]	8,0	8,5	8,0	8,3	7,6
$\alpha_{(20-750)}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	n. b.	9,5	9,2	9,2	8,7
T _g [°C]	679	684	690	684	695
T _{Sintern} [°C]	737	724	727	705	721
T _{Erweichen} [°C]	852	845	773	810	832
T _{Sphärisch} [°C]	1188	870	872	857	877
T _x [°C]	n. b.	901	978	920	971

Patentansprüche

1. Glasiges oder glaskeramisches Fügematerial mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-750)} \geq 7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, das bis auf höchstens Verunreinigungen frei ist von BaO und SrO, enthaltend (in mol% auf Oxidbasis)

SiO ₂	34-< 57
B ₂ O ₃	0,1-< 13
Al ₂ O ₃	0-13
CaO	15-45
MgO	0-30
La ₂ O ₃	0-10
Y ₂ O ₃	0-10

TiO ₂	0–10
ZTO ₂	0–10
SnO ₂	0–10
HfO ₂	0–10
R ₂ O ₃	0–10

wobei R₂O₃ ein Oxid ist ausgewählt aus der Gruppe Ga₂O₃ und/oder In₂O₃ und/oder und/oder Dy₂O₃ und/oder Yb₂O₃.

2. Fügematerial nach Anspruch 1 enthaltend (in mol% auf Oxidbasis)

SiO ₂	34–50
B ₂ O ₃	4–< 13
Al ₂ O ₃	2–13
CaO	17–45
MgO	0–< 10
La ₂ O ₃	0–10
Y ₂ O ₃	0–10
TiO ₂	0–10
ZrO ₂	0–10
SnO ₂	0–10
HfO ₂	0–10
R ₂ O ₃	0–10

3. Fügematerial nach Anspruch 1 enthaltend (in mol% auf Oxidbasis)

SiO ₂	34–< 57
B ₂ O ₃	0,1–10
Al ₂ O ₃	0–2
CaO	15–40
MgO	0–30
La ₂ O ₃	0–10
Y ₂ O ₃	0–10
TiO ₂	0–10
ZrO ₂	0–10
SnO ₂	0–10
HfO ₂	0–10
R ₂ O ₃	0–10

4. Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend (in mol% auf Oxidbasis)

Y ₂ O ₃	> 0–10
-------------------------------	--------

5. Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Na₂O und/oder K₂O und/oder Li₂O, wobei gilt (in mol.-% auf Oxidbasis)

$$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} < 1$$

6. Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Cs₂O und/oder Rb₂O, wobei gilt (in mol.-% auf Oxidbasis)

$\Sigma \text{Cs}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} < 5$

7. Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kristalline Phase CaSiO_3 und/oder $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und/oder MgSiO_3 und/oder YAlO_3 enthält.

8. Verwendung eines Fügematerials nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche
– in einer Fügeverbindung zwischen zumindest zwei Metallbauteilen, insbesondere aus chromhaltigen Stählen und/oder Chromlegierungen, bei der die zumindest zwei Metallbauteile mit dem Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche verbunden sind, und/oder
– in einer Fügeverbindung zwischen zumindest zwei Keramikbauteilen, insbesondere aus Al_2O_3 und/oder Scandium-stabilisiertem Zirkonoxid (ScSZ), bei der die zumindest zwei Keramikbauteile mit dem Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche verbunden sind, und/oder
– in einer Fügeverbindung zwischen zumindest einem Metallbauteil und einem Keramikbauteil, insbesondere aus den jeweils zuvor benannten Materialien, bei der das zumindest eine Metallbauteil und das zumindest eine Keramikbauteil mit dem Fügematerial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche verbunden ist.

9. Verwendung eines Fügematerials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Fügeverbindungen in Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen oder Sensoren und/oder Aktuatoren oder zur Herstellung von Sinterkörpern und/oder Sinterfolien oder als Zuschlagsmaterial in anderen Gläsern und/oder Glaskeramiken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen