

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/000847 A1

(43) Date de la publication internationale
6 janvier 2011 (06.01.2011)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/091 (2006.01) C03C 8/24 (2006.01)
C03C 3/076 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

Genies De Comolas (FR). **COILLOT, Daniel** [FR/FR]; 8 avenue Fernand Delecourt, F-62590 Oignies (FR). **MONTAGNE, Lionel** [FR/FR]; 110 rue de Tilleloy, F-62840 Laventie (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/059236

(74) Mandataires : **AUGARDE, Eric** et al.; Brevalet, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075 Toulouse Cedex 2 (FR).

(22) Date de dépôt international :
29 juin 2010 (29.06.2010)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0954613 3 juillet 2009 (03.07.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **NONNET, Hélène** [FR/FR]; Les Pruniers n°1, F-84260 Sarriens (FR). **GRANDJEAN, Agnès** [FR/FR]; Route d'Uzès, F-30330 Saint-Marcel De Careiret (FR). **VALLAT, Charlene** [FR/FR]; 8 Lot. Les Erables, F-30150 Saint-

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : GLASS COMPOSITIONS FOR JOINTS OF DEVICES OPERATING AT HIGH TEMPERATURES, AND ASSEMBLY METHOD USING SAME

(54) Titre : COMPOSITIONS DE VERRE POUR JOINTS D'APPAREILS FONCTIONNANT À DE HAUTES TEMPÉRATURES ET PROCÉDÉ D'ASSEMBLAGE LES UTILISANT.

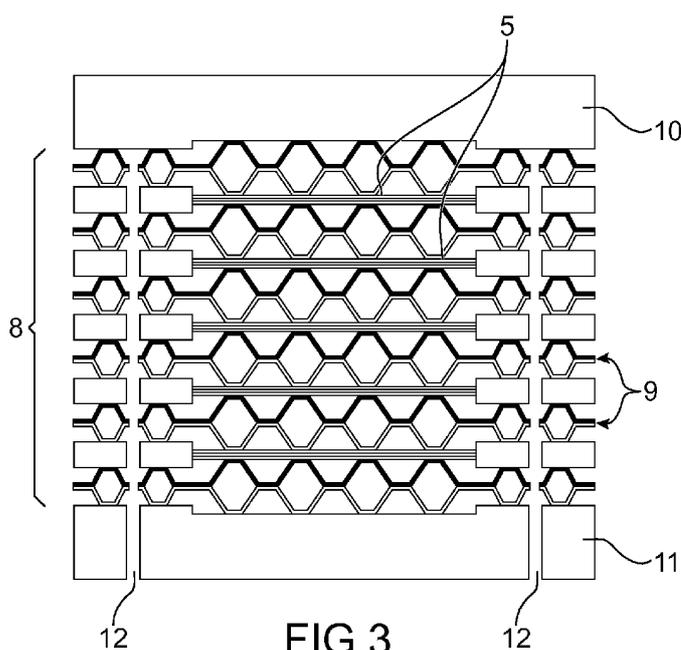


FIG. 3

(57) Abstract : The invention relates to a glass composition, characterised in that it is selected from the group consisting of: a glass composition (A) with the following molar percentages: 70 to 76% of SiO₂, 7 to 8% of B₂O₃, 5 to 6% of Al₂O₃, and 10 to 17% of Na₂O; and a glass composition (B) with the following molar percentages: 63 to 76% of SiO₂, 5 to 12% of ZrO₂, 0 to 12% of B₂O₃, 0 to 2% of La₂O₃, 11 to 14% of Na₂O, and 3 to 5% of K₂O. The invention also relates to a method for assembling parts implementing said glass composition, in particular for manufacturing high-temperature electrolyzers (HTEs) or high-temperature fuel cells (SOFCs).

(57) Abrégé : Composition de verre caractérisée en ce qu'elle est choisie dans le groupe constitué par une composition de verre (A) constituée en pourcentages molaires par : 70 à 76 % de SiO₂; 7 à 8% de B₂O₃; 5 à 6% de Al₂O₃; 10 à 17% de Na₂O; et une composition de verre (B) constituée en pourcentages molaires par : 63 à 76% de SiO₂; 5 à 12% de ZrO₂; 0 à 12% de B₂O₃; 0 à 2% de La₂O₃; 11 à 14% de Na₂O; 3 à 5% de K₂O. Procédé d'assemblage de pièces mettant en œuvre ladite composition de verre en particulier pour la fabrication d'électrolyseurs haute température

(EHT) ou de piles à combustible haute température (SOFC).

WO 2011/000847 A1

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**COMPOSITIONS DE VERRE POUR JOINTS D'APPAREILS
FONCTIONNANT À DE HAUTES TEMPÉRATURES ET PROCÉDÉ
D'ASSEMBLAGE LES UTILISANT.**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne des compositions de verre, et plus particulièrement des compositions de verre pour des joints d'appareils fonctionnant à hautes
10 températures, par exemple de 600 à 1000°C notamment de 700 à 900°C.

Plus précisément, l'invention concerne des compositions de verre pour des joints d'un électrolyseur haute température (« EHT » ou « HTE »
15 c'est-à-dire « High-Temperature Electrolyzer » en langue anglaise) ou d'une pile à combustible haute température (« SOFC » ou « Solid Oxide Fuel Cell » en langue anglaise) comprenant un empilement de cellules élémentaires.

20 L'invention concerne, en outre, un procédé d'assemblage d'au moins deux pièces mettant en œuvre lesdites compositions de verre. Ces pièces sont notamment des pièces qui entrent dans la constitution d'un électrolyseur haute température ou d'une pile à
25 combustible haute température (« SOFC » ou « Solid Oxide Fuel Cell » en langue anglaise).

Le domaine technique de l'invention peut ainsi être défini de manière générale comme celui des joints de verre dont la fonction est d'assurer
30 l'étanchéité entre les différents compartiments d'appareils dans lesquels sont véhiculés des fluides à

de hautes températures. Plus particulièrement, le domaine technique de l'invention est celui des joints de verre assurant l'étanchéité entre les différents compartiments dans lesquels sont acheminés et produits
5 les gaz dans les électrolyseurs haute température ou les piles à combustible haute température, notamment ceux comprenant un empilement de cellules élémentaires qui fonctionnent généralement entre 600 et 1000°C , en particulier entre 700°C et 900°C.

10

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Dans les électrolyseurs haute température, l'électrolyse de l'eau à haute température est réalisée à partir d'eau vaporisée. La fonction d'un
15 électrolyseur haute température est de transformer la vapeur d'eau en hydrogène et en oxygène selon la réaction suivante : $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Cette réaction est réalisée par voie électrochimique dans les cellules de l'électrolyseur.

20 Chaque cellule élémentaire est, comme cela est montré sur la figure 1, constituée de deux électrodes, à savoir une anode (1) et une cathode (2), prenant en sandwich un électrolyte solide généralement sous forme de membrane (3).

25 Les deux électrodes (1, 2) sont des conducteurs électroniques, et l'électrolyte (3) est un conducteur ionique.

Les réactions électrochimiques se font à l'interface entre chacun des conducteurs électroniques
30 et le conducteur ionique.

A la cathode (2), la demi-réaction est la suivante : $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-}$;

Et à l'anode (1), la demi-réaction est la suivante: $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$.

5 L'électrolyte (3), placé entre les deux électrodes, est le lieu de migration des ions O^{2-} (4), sous l'effet du champ électrique créé par la différence de potentiel imposée entre l'anode (1) et la cathode (2).

10 Un réacteur élémentaire, représenté sur la figure 2, est constitué d'une cellule élémentaire (5) telle que décrite plus haut, avec une anode (1), un électrolyte (3), et une cathode (2) et de deux connecteurs mono-polaires ou plus exactement deux demi-
15 interconnecteurs (6, 7) qui assurent les fonctions électrique, hydraulique et thermique. Ce réacteur élémentaire est appelé module.

Pour augmenter les débits d'hydrogène et d'oxygène produits, et comme cela est montré sur la
20 figure 3, plusieurs modules élémentaires sont empilés (8), les cellules (5) étant alors séparées par des interconnecteurs ou plaques d'interconnexion bipolaires (9).

L'ensemble des modules (8) est positionné
25 entre deux plaques d'interconnexion supérieure (10) et inférieure (11) qui sont porteuses des alimentations électriques et des alimentations en gaz (12). On parle alors d'empilement ou de « stack » (figure 3).

Il existe deux concepts, configurations,
30 architectures pour les empilements ou « stacks » :

- les stacks tubulaires, dans lesquels les cellules sont des tubes, et
 - les stacks planaires, dans lesquels les cellules sont fabriquées sous forme de plaques comme
- 5 sur la figure 3.

Dans l'architecture planaire, les cellules et les interconnecteurs sont en contact en de nombreux points. La fabrication de l'empilement, du stack, est soumise à des tolérances fines quant à la planéité des

10 cellules afin d'éviter des pressions de contact trop élevées et une distribution inhomogène des contraintes, qui peuvent conduire à la fissuration des cellules.

Les joints d'étanchéité dans un empilement, stack, ont pour objectifs d'empêcher une fuite

15 d'hydrogène de la cathode vers les anodes voisines, d'empêcher une fuite d'oxygène de l'anode vers les cathodes voisines, d'empêcher une fuite d'hydrogène vers l'extérieur de l'empilement, stack, et enfin de limiter les fuites de vapeur d'eau des cathodes vers

20 les anodes.

Dans le cadre du développement d'empilement pour l'électrolyse à haute température (« EHT »), et comme cela est montré sur la figure 4, des joints étanches aux gaz (13) sont ainsi réalisés entre les

25 cellules (5) d'électrolyse planaires, constituées chacune d'une tricouche céramique Anode / Electrolyte / Cathode, et les interconnecteurs ou plaques d'interconnexion métalliques (9).

Il est à noter que les dimensions en μm données sur la Figure 4 ne sont données qu'à titre

30 d'exemples.

Plus précisément, un joint est réalisé d'une part entre la surface inférieure de chaque cellule (5) et le demi-interconnecteur supérieur (14) de la plaque d'interconnexion située en-dessous de la cellule, et d'autre part entre la surface supérieure de chaque cellule et le demi-interconnecteur inférieur (15) de la plaque d'interconnexion située au-dessus de la cellule (5).

Ces joints (13) doivent généralement présenter un débit de fuite sous air inférieur à 10^{-3} Nml/min/mm entre 700°C et 900°C sous un différentiel de pression de 20 à 500 mbar.

Outre cette fonction d'étanchéité, le joint peut, dans certains cas, avoir des fonctions secondaires d'assemblage et de conduction électrique. Pour certaines architectures d'empilements, une pièce en céramique, appelée support de cellule, peut être placée entre les cellules et les interconnecteurs ; et des joints étanches aux gaz sont alors également requis avec cette pièce support de cellule.

Plusieurs solutions d'étanchéité sont actuellement étudiées, à savoir : les ciments ou adhésifs céramiques, les joints en verres ou en vitrocéramiques, les joints métalliques en compression, les joints au mica en compression, les joints brasés et des solutions mixtes faisant appel à plusieurs de ces techniques.

Ces joints doivent permettre d'assurer les étanchéités entre la chambre cathodique et l'extérieur, entre la chambre anodique et l'extérieur, et entre les

deux chambres, et d'éviter ainsi les fuites de gaz entre les deux chambres et vers l'extérieur.

Comme cela a déjà été précisé plus haut, nous nous intéressons plus particulièrement dans la présente aux joints en verre.

Les verres utilisés pour ces joints peuvent être soit en verre simple, soit en verre cristallisable aussi appelé vitrocéramique, soit encore en un mélange de ces deux verres, soit encore en verre simple auquel on ajoute des particules céramiques.

La plupart des verres utilisés pour ces joints se trouvent généralement sous une forme solide à la température d'utilisation à savoir généralement entre 600°C et 1000°C, notamment entre 700°C et 900°C, par exemple 850°C. Ces joints sont qualifiés de joints « durs » et présentent généralement une viscosité supérieure à 109 Pa.s à 850°C.

La contrainte principale à respecter dans cette situation est de formuler un joint possédant un coefficient de dilatation/expansion thermique « CET » ou (« Thermal expansion coefficient » ou « TEC » en langue anglaise), adapté aux autres éléments de la jonction, notamment aux pièces en céramiques et métalliques.

En ce qui concerne les verres simples, des compositions $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont étudiées dans le document [1], des compositions $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sont décrites dans le document [2] et dans le document [3], et enfin des compositions $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sont mentionnées dans le document [4], mais il est difficile

avec ces compositions d'atteindre des CET adaptés aux jonctions.

Les verres vitrocéramiques sont, quant à eux, de manière générale, présentés comme étant plus
5 résistants chimiquement et mécaniquement grâce au contrôle de la cristallisation du verre à l'aide d'agents nucléants et de traitements thermiques particuliers.

Les paramètres à maîtriser pour ces verres vitrocéramiques sont la formulation du verre et des
10 cycles thermiques pour parvenir à former la ou les phase(s) cristalline(s) possédant les propriétés recherchées.

Ainsi des compositions de verres vitrocéramiques de type LAS ($\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) sont-elles
15 décrites dans le document [4], des compositions de type BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) sont étudiées dans les documents [2] et [6], des compositions de type BCAS (Baryum Calcium Aluminosilicate) sont mentionnées dans les
20 documents [7] et [8], et enfin des compositions $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ font l'objet du document [9].

Cependant, la mise au point des formulations et des traitements thermiques pour les verres vitrocéramiques reste délicate car le matériau
25 de jonction évolue avec le temps, avec la modification des phases cristallines et du fait de la création d'interfaces entre les matériaux en contact. Le développement industriel de ce type de verres vitrocéramiques reste donc complexe.

30 Enfin, l'addition de particules céramiques de différentes tailles et formes à des verres simples

permet de contrôler et d'ajuster la viscosité et le CET du matériau de scellement [10, 11]. Le point délicat réside en la présence de phase vitreuse en grande quantité qui peut poser des problèmes de corrosion ou
5 d'évaporation à haute température.

Outre les joints « durs » décrits plus haut qui se présentent sous forme solide à la température de fonctionnement, des compositions $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, qui permettent d'obtenir un état fluide du verre
10 aux températures de fonctionnement sont divulguées dans le document [5]. Ces compositions permettent d'accommoder les grandes différences de CET, mais les formulations développées dans ce document ne se
montrent pas assez résistantes d'un point de vue
15 mécanique, justement en raison de cette trop grande fluidité du verre, pour pouvoir maintenir l'étanchéité face aux différences de pressions imposées.

Le document [12] décrit une cellule sodium-soufre qui comprend un tube en électrolyte solide, une
20 bague isolante qui isole électriquement un compartiment d'électrode positive d'un compartiment d'électrode négative, et un intervalle de 100 à 500 μm entre le tube en électrolyte solide et la bague isolante et une brasure en verre qui remplit cet
25 intervalle pour fixer la bague isolante au tube en électrolyte.

Pour réaliser l'assemblage entre le tube en électrolyte solide et la bague isolante, on insère la partie inférieure du tube en électrolyte dans la bague
30 isolante, on insère une bague en verre dans l'intervalle formé entre le tube en électrolyte solide

et la bague isolante, puis on chauffe et on fait fondre la bague en verre dans un four électrique.

Le verre de brasure est un verre aluminoborosilicaté, par exemple comprenant les 4
5 ingrédients suivants en % en poids :

- 0 à 80 % en poids de SiO_2 ;
- 0 à 30% en poids d' Al_2O_3 ;
- 0 à 80% en poids de B_2O_3 ;
- et 0 à 30% en poids de Na_2O .

10 Dans le Tableau 1 du document [12], sont donnés des exemples de verres de brasure $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. Il est à noter que les compositions des verres du Tableau 1 sont exprimées en % en poids.

15 On note, en outre, que la composition E du Tableau 1 n'est pas normée à 100 et que, de ce fait, toute comparaison avec cette composition du document [12] est impossible.

20 La composition (A) revendiquée diffère des compositions de ce document, en particulier en ce qui concerne la teneur en B_2O_3 .

25 En outre, les verres décrits dans US-A-5,196,277 [12] sont des verres de soudure pour des applications d'étanchéité basse température, à la différence des compositions (A) et (B) revendiquées qui sont spécifiquement formulées pour des applications d'étanchéité aux hautes températures et qui possèdent des propriétés, en particulier de viscosité mais également de faible réactivité vis-à-vis des matériaux
30 au contact, adaptées à cette application.

Il ressort de ce qui précède qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de composition de verre donnant satisfaction pour une utilisation dans des joints d'étanchéité pour des appareils fonctionnant à haute
5 température tels que des électrolyseurs haute température ou des piles à combustible à haute température.

Il existe donc un besoin pour une composition de verre qui donne un joint résistant
10 chimiquement et mécaniquement, possédant notamment des propriétés mécaniques lui permettant de s'adapter aux CET parfois très différents des matériaux à assembler.

Il existe aussi un besoin pour une composition de verre qui ne soit pas sujette à des
15 phénomènes de corrosion ou d'évaporation à haute température.

Il existe encore un besoin pour une telle composition de verre qui ne présente pas ou peu d'interactions avec les matériaux à assembler.

20 Il existe, en outre, un besoin pour une composition de verre qui puisse être préparée de manière fiable, facile et reproductible sans faire notamment appel à des cycles thermique complexes.

Il existe enfin un besoin pour une telle
25 composition de verre dont toutes les propriétés restent stables avec le temps en particulier dans des conditions de haute température.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de fournir une composition de verre qui réponde entre autres aux besoins énumérés plus haut.

5 Le but de la présente invention est encore de fournir une composition de verre qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des compositions de verre de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des compositions
10 de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par une composition de verre caractérisée en ce qu'elle est choisie dans le groupe constitué par une composition de verre (A) constituée
15 en pourcentages molaires par :

- 70 à 76% de SiO_2 ;
- 7 à 8% de B_2O_3 ;
- 5 à 6% d' Al_2O_3 ;
- 10 à 17% de Na_2O ;

20

et par une composition de verre (B) constituée en pourcentages molaires par :

- 63 à 76% de SiO_2 ;
- 5 à 12% de ZrO_2 ;
- 25 - 0 à 12% de B_2O_3 ;
- 0 à 2% de La_2O_3 ;
- 11 à 14% de Na_2O ;
- 3 à 5% de K_2O .

Il est bien évident que le total des constituants de chacune des compositions de verre selon l'invention est égal à 100% en pourcentages molaires.

Les compositions de verres selon l'invention peuvent être définies comme des compositions de verre simple c'est-à-dire qu'elles comprennent peu ou pas de phase cristalline, qu'elles ne sont constituées que d'une phase vitreuse à l'issue de leur élaboration et avant tout (autre) traitement thermique, tout maintien à une température élevée.

En outre, généralement, les compositions de verre selon l'invention comprennent encore moins de 50% en poids de phase cristalline et de préférence 0% en poids de phase cristalline après leur maintien à une température de 600 à 1000°C, notamment de 700°C à 900°C pendant une durée supérieure à 1 heure.

Autrement dit, les compositions de verre selon l'invention, et les joints comprenant ces compositions restent également de nature vitreuse, c'est-à-dire qu'elles présentent peu ou pas de cristallisation du verre, après maintien du joint à des températures élevées telles que les températures de fonctionnement des électrolyseurs ou des piles à combustible haute température qui sont généralement de 600°C à 1000°C, notamment de 700°C à 900°C, et par exemple de 800°C à 850°C, même pendant de longues durées par exemple pouvant aller jusqu'à 1 mois ou 720 heures.

Les compositions selon l'invention peuvent être ainsi définies comme étant des compositions « non dévitrifiantes » c'est-à-dire des compositions qui

restent dans leur état essentiellement vitreux initial, même après exposition à des températures élevées.

De plus, les compositions selon l'invention sont telles que leur viscosité se situe dans la plage de 10^7 à 10^8 dPa.s dans la plage de 700°C à 900°C, ce qui permet au verre d'être dans un état viscoplastique conférant au joint, d'une part, une certaine souplesse pour pouvoir s'adapter aux coefficients de dilatation thermique des différents matériaux avec lesquels il est en contact, et d'autre part, une rigidité satisfaisante pour pouvoir supporter les différences de pressions imposées entre les différents compartiments. De manière étonnante, les compositions de verre selon l'invention assurent ainsi un équilibre optimal entre la souplesse et la rigidité.

En outre, les compositions selon l'invention présentent également un faible niveau d'interaction avec les matériaux avec lesquels elles se trouvent en contact qu'ils s'agissent de céramiques telles que les céramiques type « YSZ », ou « MACOR[®] » ; de métaux et alliages tels que les aciers à forte teneur en chrome (Crofer[®]), les alliages de nickel à forte teneur en chrome (Haynes[®] 230) ; ou bien encore d'électrolytes tels que l'électrolyte de type LSM ; ou encore de Cermets tels que le Cermet Ni.

Les excellentes propriétés des compositions selon l'invention sont très stables au cours du temps, pendant des durées pouvant atteindre jusqu'à un mois, à haute température, par exemple de 600°C à 1000°C, et notamment de 700°C à 900°C.

Les compositions selon l'invention ne sont pas décrites dans l'art antérieur tel que représenté par les documents cités plus haut, ne présentent pas les défauts et inconvénients des compositions de l'art antérieur et apportent une solution aux problèmes des compositions de l'art antérieur.

La température de transition vitreuse des compositions selon l'invention est généralement inférieure aux températures de fonctionnement préférées des électrolyseurs ou des piles à combustible haute température qui sont généralement de 700°C à 900°C, et par exemple de 800°C à 850°C.

Ainsi les températures de transition vitreuse des compositions (A) sont généralement de 580°C à 620°C, tandis que les températures de transition vitreuse des compositions (B) sont généralement de 600°C à 680°C.

Avantageusement, la composition « A » est constituée en pourcentages molaires par :

- 72,3% de SiO₂ ;
- 7,8% de B₂O₃ ;
- 14% de Na₂O ;
- 5,9% de Al₂O₃.

ou bien par :

- 74,3% de SiO₂ ;
- 7,8% de B₂O₃ ;
- 12% de Na₂O ;
- 5,9% de Al₂O₃.

Avantageusement, la composition « B » est constituée en pourcentages molaires par :

- 66% de SiO₂ ;
- 5,1% de B₂O₃ ;
- 13,4% de Na₂O ;
- 4,4% de K₂O ;
- 5 - 10,1% de ZrO₂ ;
- 1% de La₂O₃.

ou bien par :

- 74,9% de SiO₂ ;
- 12,9% de Na₂O ;
- 10 - 4,2% de K₂O
- 7% de ZrO₂ ;
- 1% de La₂O₃.

La composition de verre selon l'invention
15 peut se présenter sous la forme d'une poudre ou bien
sous la forme d'un bloc massif.

L'invention concerne en outre un procédé
d'assemblage d'au moins deux pièces, dans lequel on
réalise les étapes successives suivantes :

- 20 - on met en contact les pièces avec une
composition de verre selon l'invention, telle qu'elle a
été définie plus haut ;
- on chauffe l'ensemble formé par les
pièces et la composition de verre à une température
25 suffisante pour faire fondre la composition de verre
afin de former un joint entre les pièces ;
- on refroidit l'assemblage formé par les
pièces et le joint.

30 Selon un premier mode de réalisation,
l'étape de mise en contact des pièces avec la

composition de verre est réalisée en formant une poudre de la composition de verre, en mettant en suspension cette poudre dans un liant organique de façon à obtenir une suspension ou pâte, et en enduisant au moins une surface des pièces à assembler avec la suspension ou pâte obtenue.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape de mise en contact des pièces avec la composition de verre est réalisée en préparant une pièce en verre ayant la forme du joint à former puis en mettant en place cette pièce entre les surfaces des pièces à assembler.

Avantageusement, ladite pièce en verre peut être préparée en compactant puis en frittant une poudre de la composition de verre dans un moule conforme à la forme de la pièce en verre.

Ou bien, ladite pièce en verre peut être un bloc de verre massif préparé par coulée directe de la composition de verre en fusion dans un moule conforme à la forme de la pièce en verre.

En opérant selon ce deuxième mode de réalisation de la mise en contact en particulier lorsque ladite pièce en verre est un bloc de verre massif, il s'est avéré que la cristallisation à l'intérieur du joint était quasiment inexistante et que le joint conservait ses caractéristiques vitreuses au cours du fonctionnement.

Avantageusement, les pièces à assembler peuvent être en un matériau choisi parmi les métaux ; les alliages métalliques ; les céramiques ; et les

matériaux composites comprenant plusieurs parmi les matériaux précités.

Avantageusement, les au moins deux pièces à assembler peuvent être en des matériaux différents.

5 Avantageusement, les au moins deux pièces à assembler peuvent être des pièces d'un électrolyseur haute température EHT ou d'une pile à combustible haute température SOFC.

10 L'invention concerne en outre un joint susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

L'invention a également trait à un assemblage susceptible d'être obtenu par le procédé décrit dans ce qui précède.

15 L'invention concerne enfin un électrolyseur à haute température ou une pile à combustible haute température comprenant un tel assemblage.

20 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre donnée à titre illustratif et non limitatif en relation avec les dessins joints, dans lesquels :

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 - La figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule élémentaire d'un électrolyseur haute température (« EHT ») ;

30 - La figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'un réacteur élémentaire ou module élémentaire d'un électrolyseur haute température (« EHT ») ;

- La figure 3 est une vue schématique en coupe verticale d'un électrolyseur haute température classique comprenant un empilement de modules élémentaires ;

5 - La figure 4 est une vue schématique en coupe verticale d'un module élémentaire d'un électrolyseur haute température classique qui montre les joints étanches entre la cellule et les interconnecteurs inférieur et supérieur ;

10 - La figure 5 est un graphique qui donne la viscosité en fonction de la température de deux compositions de verre (A) selon l'invention désignées « JV36 » (points ●, courbe A) et « JV38 » (points ▲, courbe B), et de deux compositions de verre (B) selon
15 l'invention désignées « VsC33 » (points ◀, courbe C) et « VsC34 » (points ▶, courbe D).

Les verres « JV36 », « JV38 », « VsC33 » et « VsC34 » ont les compositions suivantes en pourcentages molaires :

20 « JV36 » :
- 72,3% de SiO₂ ;
- 7,8% de B₂O₃ ;
- 14% de Na₂O ;
- 5,9% de Al₂O₃.

25 « JV38 » :
- 74,3% de SiO₂ ;
- 7,8% de B₂O₃ ;
- 12% de Na₂O ;
- 5,9% de Al₂O₃.

30 « VsC33 » :
- 74,9% de SiO₂ ;

- 12,9% de Na_2O ;
 - 4,2% de K_2O ;
 - 7% de ZrO_2 ;
 - 1% de La_2O_3 .
- 5 « VsC34 » :
- 66% de SiO_2 ;
 - 5,1% de B_2O_3 ;
 - 13,4% de Na_2O ;
 - 4,4% de K_2O ;
- 10 - 10,1% de ZrO_2 ;
- 1% de La_2O_3 .

Sur ce graphique, est également portée la viscosité en fonction de la température d'un verre commercial Schott® 8422 (points ■, courbe E) qui présente la composition suivante en pourcentages molaires :

15

- 69,8% de SiO_2 ;
 - 7,8% de B_2O_3 ;
 - 12,0% de Na_2O ;
- 20
- 4,1% de K_2O ;
 - 0,4% de CaO
 - 0,2% de BaO .

En ordonnée est portée le $\text{Log } \eta$ (dPa.s) et en abscisse est portée la température T (en °C).

25

- La figure 6 présente des photographies prises au microscope électronique à balayage (MEB) de l'interface entre d'une part deux compositions de verre (A) selon l'invention désignées « JV36 » et « JV38 » et un verre commercial Schott® 8422 et d'autre part des matériaux d'un électrolyseur, après un test sous

30

atmosphère oxydante à la température de fonctionnement (800°C).

• La figure 6A est une photographie prise au MEB de l'interface entre le verre « JV36 » selon l'invention et la céramique YSZ après 100 heures de fonctionnement à 800°C. Sur la figure 6A l'échelle en haut à gauche représente 1 µm.

• Les figures 6B et 6C sont des photographies prises au MEB de l'interface entre le verre « JV38 » selon l'invention et du CROFER®, après respectivement 100 heures et 720 heures de fonctionnement à 800°C. Sur la figure 6C l'échelle représente 10 µm.

• Les figures 6D et 6E sont des photographies prises au MEB de l'interface entre le verre Schott® 8422 et du CROFER®, après respectivement 100 heures et 720 heures de fonctionnement à 800°C. Sur la figure 6D, l'échelle en haut à gauche représente 1 µm et sur la figure 6E l'échelle représente 10 µm.

• La figure 6F est une photographie prise au MEB de l'interface entre le verre « JV36 » selon l'invention et un Cermet Ni qui est un électrolyte.

- La figure 7 est une vue schématique du montage de mise en pression pour réaliser des tests d'étanchéité sur les verres selon l'invention et le verre Schott® 8422.

- La figure 8 est une vue schématique qui montre le détail des emplacements des joints dans le montage de mise en pression de la figure 7.

- La figure 9 est une vue schématique en coupe verticale de l'ensemble du montage utilisé pour

réaliser des tests d'étanchéité sur les verres selon l'invention et le verre Schott® 8422.

- La figure 10 est un graphique qui représente l'enregistrement des chutes de pression lors d'un test de l'anneau fendu réalisé dans les montages des figures 7, 8 et 9.

En abscisse est porté le temps (heures) et en ordonnée est portée la température (à gauche en °C) et la pression (à droite en bars).

La courbe A représente la pression (en bars), les droites B et C représentent respectivement la température ambiante (en °C) et la température du montage (en °C).

- La figure 11 présente des photographies, prises au microscope électronique à balayage d'un joint préparé avec une barbotine du verre « JV38 » selon l'invention, après un traitement thermique à 800°C pendant une durée de 100 heures (Figure 11A) ou pendant une durée de 1 mois (Figure 11B).

- La figure 12 est une photographie, prise au microscope électronique à balayage d'un joint sous forme massive préparé par coulée directe à partir d'un bloc du verre « JV38 » selon l'invention, après un traitement thermique à 800°C pendant un mois.

- La figure 13 est un graphique qui présente les diagrammes DRX d'un joint préparé à partir d'une barbotine de verre « JV38 » selon l'invention, traité à 800°C pendant 100 heures (courbe A), ou traité à 800°C pendant un mois (courbe D) ; du verre « JV38 » brut initial (courbe B), d'un joint sous forme massive

préparé par coulée directe à partir d'un bloc du verre « JV38 » selon l'invention, traité à 800°C pendant 100 heures (courbe C), ou traité à 800°C pendant un mois (courbe E).

5 En abscisse est porté 2θ et en ordonnée est porté le nombre de coups.

- La figure 14 est un schéma qui montre le protocole de mise en forme d'un joint par coulée directe dans une préforme de gorge de joint.

10 • La figure 14A illustre l'opération de coulée et la figure 14B est une vue de dessous de la préforme de gorge de joint.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

15 La première étape du procédé selon l'invention consiste, tout d'abord généralement, à préparer, élaborer une composition de verre.

La composition de verre selon l'invention est constituée soit par de la Silice (SiO_2), de l'anhydride borique (B_2O_3), de l'Alumine (Al_2O_3), et du Na_2O (Composition de verre A), soit par de la Silice-
20 (SiO_2), de l'oxyde de Zirconium (ZrO_2), de l'anhydride borique (B_2O_3), de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3), du Na_2O , et du K_2O (Composition de verre B). Les proportions
25 molaires et les proportions molaires préférées de chacun des constituants dans ces compositions A et B ont été mentionnées ci-dessus.

La composition de verre selon l'invention est, selon un premier mode de réalisation, une
30 composition pulvérulente qui peut être préparée, en

synthétisant, tout d'abord, à partir des différents oxydes purs et/ou de composés constitués par plusieurs de ces oxydes un verre contenant ces oxydes.

Un exemple d'un tel composé, constitué par
5 plusieurs oxydes est la mullite qui est le composé $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$.

Ces oxydes purs ou composés sont généralement sous la forme de poudres. Ils sont pesés en respectant les proportions voulues dans la
10 composition de verre finale que l'on souhaite obtenir, puis ils sont mélangés et broyés dans tout appareil adéquat, tel qu'un mortier.

Le mélange de poudres broyées est ensuite introduit dans un creuset, généralement en platine, et
15 on fait fondre les différents constituants du mélange de poudres en les soumettant par exemple à un palier de 2 heures sous air à 1500°C ou 1600°C selon la composition du verre. Après refroidissement, on obtient un verre homogène dont la température de transition
20 vitreuse varie généralement entre 540°C et 680°C selon sa composition.

Le verre obtenu est récupéré, puis broyé dans un mortier ou tout autre dispositif adéquat pour obtenir une poudre de granulométrie adéquate dont les
25 grains ont une dimension, par exemple, un diamètre, par exemple de 5 à $250\ \mu\text{m}$, de préférence de 10 à $100\ \mu\text{m}$, notamment $63\ \mu\text{m}$.

Le verre broyé est ensuite mélangé de manière classique à un ciment ou liant organique
30 liquide généralement à la fois visqueux et collant afin d'obtenir une pâte de verre dite « barbotine »

permettant un étalement homogène sur les surfaces des substrats à assembler, entre lesquelles doit être réalisé un joint étanche.

Autrement dit, le mélange du verre et du
5 liant a généralement la consistance d'une pâte malléable facile à répartir dans les gorges souvent étroites où doivent se loger les joints.

Le liant comprend généralement un ou
plusieurs composés liants tels que le Terpinéol ou le
10 polyvinyl butyral et un ou plusieurs solvants tels que l'éthanol.

La suspension, pâte de la composition de verre décrite précédemment, est étalée, enduite, appliquée, de préférence de façon homogène sur la
15 surface d'au moins l'une des pièces à assembler puis on met en contact les surfaces des deux pièces à assembler. Cette configuration de brasage est appelée « configuration sandwich » car la pâte de la composition de brasure est placée directement entre les
20 surfaces des pièces à assembler.

La quantité de pâte, suspension de composition de brasure à mettre en œuvre dans cette configuration est généralement de l'ordre de 0,1 à 0,4 cm³ de pâte par cm².

25 Ou bien, on rapproche les surfaces des pièces à assembler de façon à laisser un intervalle généralement de 1 à 500 µm qui sera comblé par effet de capillarité par la composition de brasure, cette dernière étant disposée à proximité de l'intervalle à
30 combler dans un espace ou réservoir ménagé à cet effet, ledit réservoir pouvant avoir des dimensions

millimétriques conformément aux connaissances de l'homme du métier en ce domaine.

Cette configuration de brasage est appelée « configuration capillaire ». Avec les compositions de brasure selon l'invention, il est possible de réaliser un tel brasage capillaire, à savoir une infiltration de la brasure dans le joint de brasage, sans disposer directement la composition de brasure entre les pièces à assembler comme dans le cas de la « configuration sandwich ».

La quantité de pâte, suspension de composition de brasure à mettre en œuvre dans cette configuration capillaire est généralement du même ordre que celle indiquée plus haut.

Ou bien, la poudre de verre obtenue comme décrit ci-dessus peut être compactée puis frittée dans un moule ou préforme par exemple en graphite, de forme adaptée correspondant à la forme du joint que l'on souhaite obtenir. Ce moule ou cette préforme peut par exemple comporter une rainure ou gorge dont la forme est celle de la gorge dans laquelle le joint devra venir s'adapter. On obtient ainsi une pièce en verre frittée qui est retiré du moule et qui est ensuite mise en place entre les pièces à assembler.

La composition de verre selon l'invention peut se présenter sous la forme non plus d'une poudre, mais d'un bloc massif.

Précisons qu'une poudre est généralement constituée de particules discrètes dont la dimension, par exemple le diamètre moyen peut aller de 5 μm à 250 μm tandis qu'un bloc massif a généralement une

taille définie par sa plus grande dimension de 1 à 50 cm.

On peut faire fondre ce bloc massif et couler le verre en fusion directement dans un moule ou
5 préforme par exemple en graphite, de forme adaptée correspondant à la forme du joint que l'on souhaite obtenir. Ce moule ou cette préforme peut par exemple comporter une rainure ou gorge dont la forme est celle de la gorge dans laquelle le joint devra venir
10 s'adapter. On obtient ainsi une pièce de verre sous la forme d'un bloc de verre massif qui est retiré du moule et qui est ensuite mis en place entre les pièces à assembler.

La préparation, mise en forme d'un joint
15 sous forme massive, à savoir sous la forme d'un bloc de verre, brut de coulée, est décrite sur la Figure 14.

Un verre en fusion (141) ayant une composition selon l'invention et contenu dans un creuset (142), est coulé (143) directement dans une
20 préforme de gorge de joint (144) en graphite (Figure 14A).

La figure 14B est une vue de dessous de la préforme montrée en perspective sur la figure 14A. La gorge de joint présentée est circulaire, mais d'autres
25 formes pourraient être envisagées.

Les modes de réalisation dans lesquels on met en place entre les pièces à assembler une pièce en verre préparée à partir de verre compacté fritté ou bien une pièce en verre massif brut de coulée sont
30 particulièrement avantageux car ils permettent de limiter le phénomène de cristallisation favorisé par

l'emploi de joints préparés à partir de poudres et qui se produit lors du maintien de ce joint à des températures élevées, par exemple de 700°C à 900°C, et donc de préserver la nature essentiellement vitreuse du joint à ces températures élevées.

5 La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste généralement à réaliser l'assemblage proprement dit.

Préalablement à l'assemblage, et généralement préalablement à l'enduction des surfaces à assembler par une pâte de la composition de verre, ou bien préalablement à la mise en place d'une pièce en verre compacté fritté ou en verre massif les deux (ou plus) surfaces des pièces à assembler sont généralement dégraissées dans un solvant organique par exemple du type cétone, ester, éther, alcool, ou un mélange de ceux-ci; puis séchées.

15 Les pièces à assembler sont en général au nombre de deux, mais on peut aussi assembler simultanément un plus grand nombre de pièces pouvant aller jusqu'à 100.

Selon l'invention, il est possible d'assembler, avec à chaque fois d'excellents résultats des pièces de géométrie, forme complexe et/ou de grande taille.

25 Les deux pièces ou plus à assembler peuvent être en un même matériau, ou bien elles peuvent être en des matériaux différents. C'est là un des avantages de la composition selon l'invention que de permettre l'assemblage de matériaux très différents, notamment

de matériaux dont les coefficients de dilatation thermiques sont très différents.

Les pièces à assembler peuvent être en un matériau choisi parmi les métaux et alliages tels que
5 les aciers, et les alliages de Nickel; les Cermets ;
les céramiques ; et les matériaux composites comprenant plusieurs des matériaux précités.

L'application privilégiée des compositions de verre selon l'invention est l'assemblage des divers
10 éléments constitutifs d'une « EHT » ou d'une « SOFC »
et les matériaux qui peuvent être assemblés par le procédé selon l'invention en mettant en œuvre la composition selon l'invention seront de préférence choisis parmi les matériaux qui constituent les divers
15 éléments de ces appareils.

Ainsi, les matériaux préférés pour la cathode « EHT » (anode en mode « SOFC ») et l'anode « EHT » (cathode en mode « SOFC ») sont, respectivement, le cermet Oxyde de Nickel-Oxyde de
20 Cérium Gadolinié (NiO-CGO) et la Manganite de Lanthane strontiée ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ou LSM).

Il s'agit des matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui industriellement en mode « SOFC », mais de nombreux autres matériaux et combinaisons
25 peuvent être envisagés, tels que le cermet NiO-YSZ, les nickelates ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$), les chromo-manganites (LaCeSrCrMnO), les ferrites ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), les cobaltites ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta})$) ou les titanates ($\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2-\delta}$).

30 Les pièces prêtes à être assemblées sont alors disposées dans un dispositif de chauffage tel

qu'un four ou soumises à un chauffage par tout autre moyen adéquat.

L'assemblage peut être réalisé sous une atmosphère d'air.

5 Les pièces à assembler sont soumises par exemple dans le four à un cycle thermique de chauffage, généralement sous une atmosphère d'air.

Ainsi l'ensemble formé par les pièces et la composition de verre (pâte, pièce compactée frittée ou
10 pièce massive) peut-il être amené à la température de brasage (palier de brasage) en observant une montée en température de préférence « lente », avec une ou plusieurs rampes de température depuis la température ambiante.

15 Cette montée en température peut se faire par exemple avec une rampe de température à raison de 0,5°C par minute.

Le palier de brasage est généralement effectué à une température correspondant à un état de
20 ramollissement du verre où sa viscosité est de l'ordre de 10^5 dPa.s, mais cette température est, de préférence, une température au moins supérieure de 300°C à la température de transition vitreuse.

Cette température dite de « brasage » est
25 une température qui est une température suffisante permettant la formation du joint avec les interfaces c'est-à-dire le mouillage de la composition de verre fondu sur les surfaces des matériaux constituant les pièces à assembler.

30 Selon les compositions, la température de brasage variera donc, par exemple, de 850°C à 1000°C.

Une telle température de fusion des compositions permet, selon un autre avantage du procédé de l'invention, une utilisation de l'assemblage, notamment, sous air par exemple jusqu'à 800°C et même
5 jusqu'à 900°C.

La durée du brasage, c'est-à-dire le cycle thermique de réalisation de l'assemblage est généralement de 1 à 10 heures.

En fin de cycle de brasage, suite au palier
10 de brasage, on refroidit l'assemblage jusqu'à la température d'utilisation c'est-à-dire 700°C à 900°C, à raison par exemple de 0,5°C par minute.

Pendant le refroidissement, la composition de verre se solidifie et un joint solide se forme.

15 Les assemblages de pièces comportant des joints préparés par le procédé selon l'invention permettent de réaliser des structures, appareils, composants de formes complexes ayant des températures d'utilisation élevées pouvant aller généralement
20 jusqu'à 900°C avec une grande précision.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention peut notamment s'appliquer à la fabrication de tout dispositif, appareil, structure, composant, nécessitant un assemblage entre au moins deux
25 substrats, pièces en garantissant à la fois une bonne tenue mécanique et une étanchéité satisfaisante au niveau de l'assemblage.

Ces dispositifs, appareils, structures, composants peuvent répondre à des besoins dans
30 différents domaines mais le domaine préféré auquel

s'applique l'invention est celui des électrolyseurs et des piles à combustible haute température.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants donnés bien entendu à titre
5 illustratif et non limitatif.

EXEMPLES :

Dans les exemples 1 à 3 qui suivent, on détermine les caractéristiques de deux compositions de
10 verre (A) selon l'invention appartenant à la famille « SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O », dénommées « JV36 » et « JV38 » qui présentent respectivement les compositions en pourcentages molaires suivantes:

« JV36 » :

- 15
- 72,3% de SiO₂ ;
 - 7,8% de B₂O₃ ;
 - 14% de Na₂O ;
 - 5,9% de Al₂O₃.

« JV38 » :

- 20
- 74,3% de SiO₂ ;
 - 7,8% de B₂O₃ ;
 - 12% de Na₂O ;
 - 5,9% de Al₂O₃ ;

et éventuellement de deux compositions de
25 verre (B) selon l'invention appartenant à la famille « SiO₂-ZrO₂-B₂O₃-La₂O₃-Na₂O-K₂O » dénommées « VsC33 » et « VsC34 » qui présentent respectivement les compositions en pourcentages molaires suivantes :

« VsC33 » :

- 30
- 74,9% de SiO₂ ;
 - 12,9% de Na₂O ;

- 4,2% de K_2O ;
 - 7% de ZrO_2 ;
 - 1% de La_2O_3 .
- « VsC34 » :
- 5 - 66% de SiO_2 ;
 - 5,1% de B_2O_3 ;
 - 13,4% de Na_2O ;
 - 4,4% de K_2O ;
 - 10,1% de ZrO_2 ;
 - 10 - 1% de La_2O_3 .

Et on compare ces caractéristiques à celles du verre commercial Schott® 8422 qui présente la composition suivante en pourcentages molaires :

- 69,8% de SiO_2 ;
- 15 - 7,8% de B_2O_3 ;
- 12,0% de Na_2O ;
- 4,1% de K_2O ;
- 0,4% de CaO
- 0,2% de BaO .

20

Exemple 1 :

Dans cet exemple, on réalise des mesures de viscosité pour les deux verres (A) selon l'invention décrits ci-dessus, dénommés « JV36 » et « JV38 » et
25 pour les deux verres (B) selon l'invention décrits ci-dessus, dénommés « VsC33 » et « VsC34 » et pour le verre comparatif Schott® 8422.

Ces mesures ont été effectuées dans deux domaines de températures ($550^{\circ}C-700^{\circ}C$) et ($1000^{\circ}C-$

1500°C) qui ont été corrélés par une loi de type VFT

$$(\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}).$$

On note sur la figure 5 sur laquelle ont été représentés les domaines plastiques, visqueux et fondus des verres, que dans la plage de 700°C à 850°C qui constitue une plage de fonctionnement couramment utilisée dans les appareils tels que les électrolyseurs haute température ou les piles à combustible haute température, les verres « JV36 » et « JV38 » selon l'invention ont un comportement viscoplastique conférant au joint une combinaison optimale de souplesse et de rigidité.

C'est aussi le cas des verres VsC33 et VsC34.

En particulier, à 800°C, la viscosité des verres « JV36 » et « JV38 » selon l'invention se situe entre 10^7 et 10^8 dPa.s.

Exemple 2 :

Dans cet exemple, on étudie les interactions des compositions de verre selon l'invention et du verre Schott® 8422 avec divers matériaux constituant un électrolyseur à la température de fonctionnement, à savoir 800°C, et pendant une durée de 100 heures sous atmosphère oxydante.

Ces essais sont conduits au laboratoire avec des échantillons de matériaux représentatifs de l'électrolyseur, sur lesquels on dispose une petite quantité de pâte de verre mise en œuvre de la même manière que pour les essais sur les prototypes

d'électrolyseurs. Les échantillons verre/métal et verre/céramique sont traités sous air dans un four à mouffle.

On observe ensuite l'interface avec un
5 microscope électronique à balayage (MEB).

- Étude de l'Interaction du verre « JV36 » avec la céramique « YSZ » pendant 100 heures à 800°C sous une atmosphère oxydante.

10 La Figure 6A est une photographie prise au MEB de l'interface entre le verre « JV36 » selon l'invention et la céramique YSZ après 100 heures de fonctionnement à 800°C.

On constate qu'aucune phase intermédiaire
15 n'est observée à l'interface.

- Étude de l'Interaction du verre « JV36 » avec le CROFER[®] pendant respectivement 100 heures et 720 heures à 800°C, sous une atmosphère oxydante.

20 Les Figures 6B et 6C sont des photographies prises au MEB de l'interface entre le verre « JV38 » selon l'invention et du CROFER[®], après respectivement 100 heures et 720 heures de fonctionnement à 800°C.

On constate sur les figures 6B et 6C que
25 les épaisseurs d'oxyde de chrome formées à l'interface sont respectivement de 0,75 µm (pour 100 heures) et de 2 µm (pour 720 heures).

- Étude de l'Interaction du verre Schott[®] 8422 avec le CROFER[®] pendant respectivement 100 heures
30 et 720 heures à 800°C, sous une atmosphère oxydante.

Les Figures 6D et 6E sont des photographies prises au MEB de l'interface entre le verre Schott® 8422 et du CROFER®, après respectivement 100 heures et 720 heures de fonctionnement à 800°C.

5 On constate sur ces figures que les épaisseurs d'oxyde de chrome formées à l'interface Schott® 8422/CROFER® qui sont respectivement de 4 µm (pour 100 heures) et de 15 µm (pour 720 heures) sont nettement plus importantes que celles à l'interface
10 verre « JV38 » selon l'invention / CROFER®.

La Figure 6F est une photographie prise au MEB de l'interface entre le verre « JV36 » selon l'invention et un Cermet Ni qui est un électrolyte.

15 Cette photographie montre que le verre selon l'invention pénètre dans toutes les porosités de ce Cermet Ni sans aucun endommagement.

Cet exemple démontre que les interactions entre les verres selon l'invention et divers matériaux d'électrolyseurs haute température sont bien moindres
20 que les interactions entre le verre Schott® et ces mêmes matériaux.

Exemple 3 :

Dans cet exemple, on réalise des tests
25 d'étanchéité par mesure de chute de pression sur le verre Schott® 8422 et sur le verre « JV36 » selon l'invention.

Le montage de mise en pression utilisé pour ces mesures est schématisé sur la Figure 7.

30 Le montage est constitué essentiellement de 3 parties :

- une sole métallique (71) par exemple en acier ;
- un disque ou sole céramique (72) simulant la cellule ;
- 5 - une cloche métallique (73).

Comme on peut le voir sur la figure 8, le joint de test est le joint interne (74) , déposé dans la gorge formée par une partie de la sole métallique et le flan (75) du disque céramique. Le joint dit de servitude (76) permet d'étancher la partie supérieure du montage et la mise en pression pour le test d'étanchéité du joint interne (74).

Le montage de la figure 7 est disposé dans un circuit de mise sous pression alimenté par un circuit d'argon (77) comprenant des vannes de réglage (78), de purge (79), et d'isolement (80), et un capteur (81) (voir figure 9).

Le mode opératoire du test d'étanchéité est le suivant :

- Mise en place des joints : les joints, sous forme de pâte, sont mis en place dans les gorges à l'aide d'une seringue sur une hauteur d'environ 2,5 mm (soit environ $0,3 \text{ cm}^3$ de pâte par cm^2 pour le joint interne, et environ $0,2 \text{ cm}^3$ de pâte par cm^2 pour le joint de servitude) ;

- Conditionnement des joints : un traitement thermique préliminaire est appliqué pour former les joints ($0,5^\circ\text{C}$ par minute jusqu'à la température de formation $T_{\text{formation}}$ (entre 850°C et

1000°C), pendant 1 à 10 heures puis redescende à 0,5°C par minute) ;

- Mise en place du montage : mise en place de la cloche et des masses sur la maquette dont
5 le poids varie en fonction du niveau de surpression à tester (typiquement entre 60 kg et 150 kg pour une mise en pression de 0,2 bar à 3 bar) ;

- Mise en température du montage : montée à raison de 0,5°C par minute jusqu'à la température de
10 test T_{test} (750°C à 1000°C) ;

- Mise en pression du montage en montant la pression par paliers de 50 mbar jusqu'à P_{test} , isolement du circuit et mesure de la chute de pression à l'aide du capteur de pression. Maintien de la
15 pression à P_{test} tout d'abord pendant une heure puis si l'étanchéité est bonne pendant environ une semaine et enregistrement de la chute de pression (Figure 10) ;

- Refroidissement jusqu'à la température ambiante à raison de 0,5°C par minute.

20 Sur la Figure 10 qui concerne le test de l'anneau fendu réalisé avec le verre « JV36 », le test d'étanchéité est réalisé à la température nominale (T montage) de 800°C : le circuit est mis en pression par paliers de 50 mbar (50 mbar, 100 mbar, 150 mbar,
25 200 mbar, 250 mbar et 300 mbar), avec remise à la P_{atm} entre chaque consigne. Le circuit est maintenu à la pression de chaque palier pendant 1 heure pendant laquelle la chute de pression est mesurée. Pour le dernier palier (300 mbar pression P_{test}) et comme on l'a
30 précisé plus haut, on commence d'abord par maintenir le circuit pendant une heure à cette pression, puis si

l'étanchéité est bonne on le maintient à cette pression (P_{test}) pendant une semaine pendant laquelle la chute de pression est mesurée.

Des taux de fuite de $10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ à 800°C sous 300 mbar de pression et pendant 166 heures ont été mesurés avec le joint en verre « JV36 » selon l'invention.

Avec le joint en verre Schott® 8422, la meilleure étanchéité mesurée à la même température n'est que de $2.10^{-3} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$, sous 150 mbar.

Exemple 4 :

Dans cet exemple, on compare les propriétés de joints de verre mis en forme de manière classique à partir d'une pâte de verre du verre « JV 38 » ou de joints massifs mis en forme par coulée directe du même verre « JV38 » selon le protocole décrit sur la figure 14A. Les essais sont conduits au laboratoire de la même manière que dans l'exemple 2.

On utilise le mode de mise en forme « classique » du joint de verre qui consiste en la préparation d'une pâte de verre dite « barbotine » composée du verre broyé à une granulométrie variant de 0 à $63 \mu\text{m}$ et d'un mélange de différents liants organiques.

Les proportions massiques utilisées sont de 12% de Terpinéol, 6% de Poly Vinyl Butyral, 12% d'Ethanol et 70% de poudre de verre.

Avec cette pâte, on a réalisé l'assemblage de la manière suivante : la pâte de verre est déposée sur les substrats suivants : l'acier inoxydable

Crofer[®], l'alliage Haynes[®] 230, les céramiques de type YSZ ou Macor[®], et l'ensemble est ensuite chauffé jusqu'à température (800°C ou 900°C) avec une rampe de montée de 0,5°C par minute puis refroidit lentement à
5 0,5°C par minute.

Lors de tests d'une centaine d'heures à 800°C, le joint préparé à partir de la préparation « pâte », barbotine de verre « JV38 » cristallise peu (Figure 11A), en revanche après un mois de maintien à
10 800°C, le joint développe une phase cristallisée d'albite ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) à plus de 50% du volume que l'on identifie clairement sur la Figure 11B. Les propriétés du joint sont alors complètement modifiées.

Pour pallier ce problème, le joint est mis
15 en forme sous forme massive selon le protocole décrit sur la Figure 14A. Le joint est donc constitué par un bloc de verre « JV38 », brut de coulée.

Après traitement de ce joint massif à 800°C pendant 1 mois, la cristallisation est quasiment
20 inexistante et le joint garde ses caractéristiques vitreuses au cours du fonctionnement.

Sur la Figure 12, on constate au contraire de la Figure 11B l'absence totale de cristaux dans le joint.

25 L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X de la Figure 13 confirme les observations réalisées au microscope électronique à balayage.

On constate en particulier sur la Figure 13 que le diagramme DRX du joint préparé à partir d'une
30 barbotine de verre, traité un mois à 800°C présente les pics caractéristiques de la cristallisation d'une phase

NaSi₃AlO₈. Les diagrammes du verre brut initial et des joints constitués par un bloc de verre massif préparé par coulée directe, traités 100 heures ou 1 mois à 800°C ne présentent pas de tels pics, ce qui montre que
5 les joints conservent leurs caractéristiques vitreuses initiales et ne cristallisent pas, même après un traitement prolongé à une température élevée.

RÉFÉRENCES

- [1] Zheng R. et al., Journal of Power Sources, 128 (2004), 165-172.
- [2] Eichler K. et al., Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999), 1101-1104.
- [3] Loehman R. et al., Brow R. "Engineered Glass Composites for Sealing Solid Oxide Fuel Cells" SECA Core Technology Program Review, May 11-13, 2004 Boston, USA.
- [4] US-A-4,921,738.
- [5] WO-A1-96/05626.
- [6] US-B1-6,430,966.
- [7] Yang Z. et al., Solid State Ionics 160 (2003), 213-225.
- [8] Lahl N et al., Journal of Material Sciences, 35 (2000), 3089-3096.
- [9] WO-A1-99/54131.
- [10] WO-A1-2006/069753.
- [11] US-B2-6,828,263.
- [12] US-A-5,196,277.

REVENDICATIONS

1. Composition de verre caractérisée en ce qu'elle est choisie dans le groupe constitué par une composition de verre (A) constituée en pourcentages molaires par :

- 70 à 76 % de SiO_2 ;
- 7 à 8% de B_2O_3 ;
- 5 à 6% de Al_2O_3 ;
- 10 - 10 à 17% de Na_2O ;

et une composition de verre (B) constituée en pourcentages molaires par :

- 63 à 76% de SiO_2 ;
- 5 à 12% de ZrO_2 ;
- 15 - 0 à 12% de B_2O_3 ;
- 0 à 2% de La_2O_3 ;
- 11 à 14% de Na_2O ;
- 3 à 5% de K_2O .

20 2. Composition de verre selon la revendication 1 qui n'est constituée à l'issue de son élaboration et avant tout traitement thermique que d'une phase vitreuse.

25 3. Composition de verre selon la revendication 1 comprenant moins de 50% en poids de phase cristalline et de préférence 0% en poids de phase cristalline, après son maintien à une température de 600°C à 1000°C, notamment de 700 à 900°C pendant une
30 durée supérieure à 1 heure.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 dans laquelle la composition est une composition viscoplastique et présente une viscosité dans la plage de 10^7 à 10^8 dPa.s dans la plage
5 de 700°C à 900°C.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la température de transition vitreuse de la composition (A) est de 580°C
10 à 620°C, et la température de transition vitreuse de la composition (B) est de 600°C à 680°C.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la composition
15 « A » est constituée en pourcentages molaires par :

- 72,3% de SiO_2 ;
- 7,8% de B_2O_3 ;
- 14% de Na_2O ;
- 5,9% de Al_2O_3 .

20 ou bien par :

- 74,3% de SiO_2 ;
- 7,8% de B_2O_3 ;
- 12% de Na_2O ;
- 5,9% de Al_2O_3 .

25

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle la composition « B » est constituée en pourcentages molaires par :

- 66% de SiO_2 ;
- 30 - 5,1% de B_2O_3 ;
- 13,4% de Na_2O ;

- 4,4% de K_2O ;
- 10,1% de ZrO_2 ;
- 1% de La_2O_3 .

ou bien par :

- 5
- 74,9% de SiO_2 ;
 - 12,9% de Na_2O ;
 - 4,2% de K_2O
 - 7% de ZrO_2 ;
 - 1% de La_2O_3 .

10

8. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 qui se présente sous la forme d'une poudre ou bien d'un bloc massif.

15

9. Procédé d'assemblage d'au moins deux pièces, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- on met en contact les pièces avec une composition de verre selon l'une quelconque des
- 20 revendications 1 à 8;

- on chauffe l'ensemble formé par les pièces et la composition de verre à une température suffisante pour faire fondre la composition de verre afin de former un joint entre les pièces ;

25

- on refroidit l'assemblage formé par les pièces et le joint.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape de mise en contact des pièces avec

30 la composition de verre est réalisée en formant une poudre de la composition de verre, en mettant en

suspension cette poudre dans un liant organique de façon à obtenir une suspension ou pâte, et en enduisant au moins une surface des pièces à assembler avec la suspension ou pâte obtenue.

5

11. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape de mise en contact des pièces avec la composition de verre est réalisée en préparant une pièce en verre ayant la forme du joint à former puis en
10 mettant en place cette pièce entre les surfaces des pièces à assembler.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ladite pièce en verre est préparée en
15 compactant puis en frittant une poudre de la composition de verre dans un moule conforme à la forme de la pièce en verre.

13. Procédé selon la revendication 11
20 dans lequel ladite pièce en verre est un bloc de verre massif préparé par coulée directe de la composition de verre en fusion dans un moule conforme à la forme de la pièce en verre.

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 dans lequel les pièces à assembler sont en un matériau choisi parmi les métaux ; les alliages métalliques ; les céramiques ; et les matériaux composites comprenant plusieurs parmi les
30 matériaux précités.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 dans lequel les au moins deux pièces à assembler sont en des matériaux différents.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15 dans lequel les au moins deux pièces à assembler sont des pièces d'un électrolyseur haute température EHT ou d'une pile à combustible haute température SOFC.

10

17. Joint susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16.

15 18. Assemblage susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16.

20 19. Électrolyseur haute température ou pile à combustible haute température comprenant un assemblage selon la revendication 18.

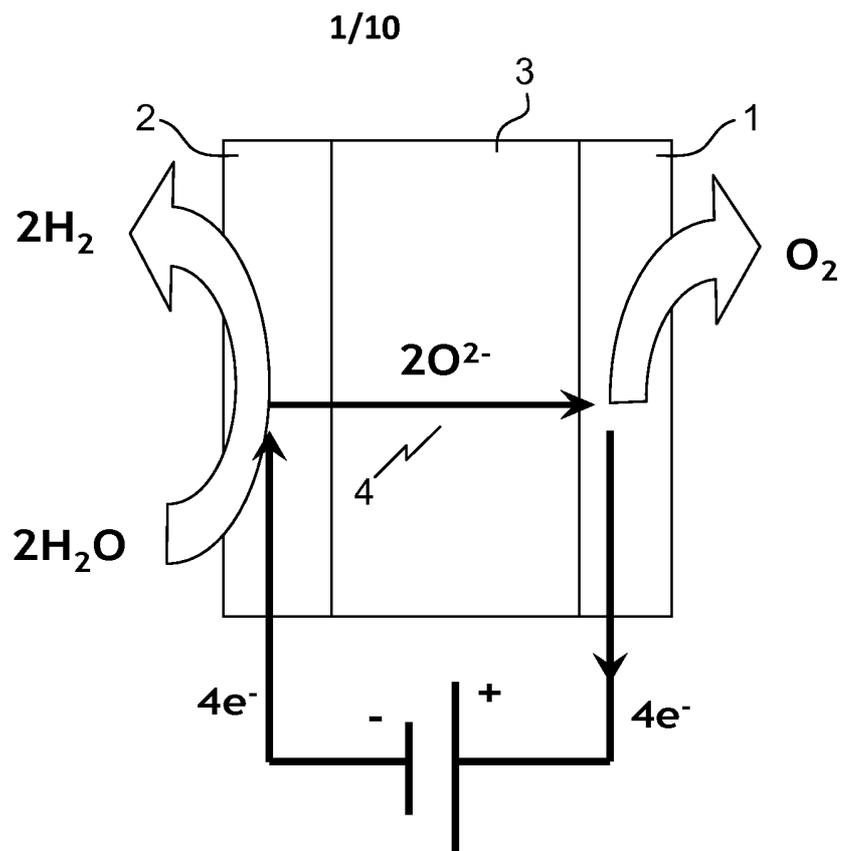


FIG.1

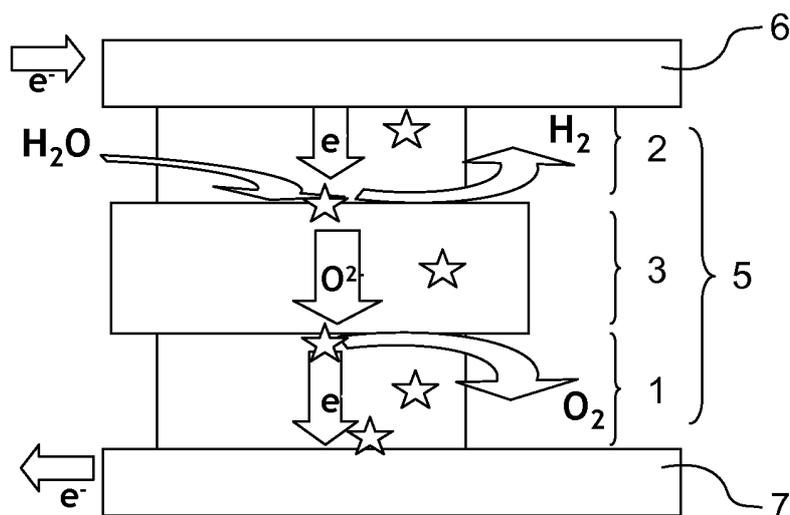
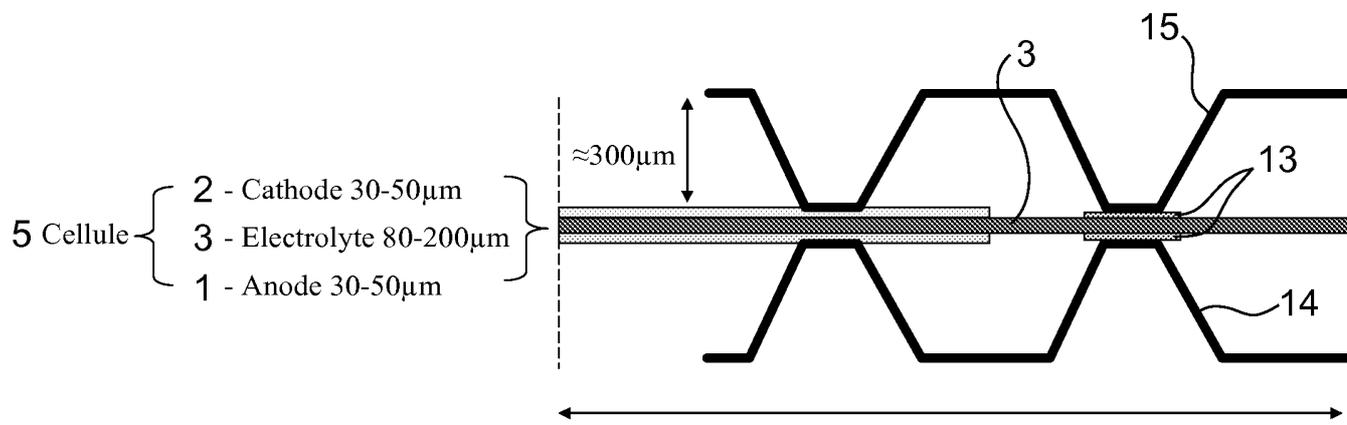
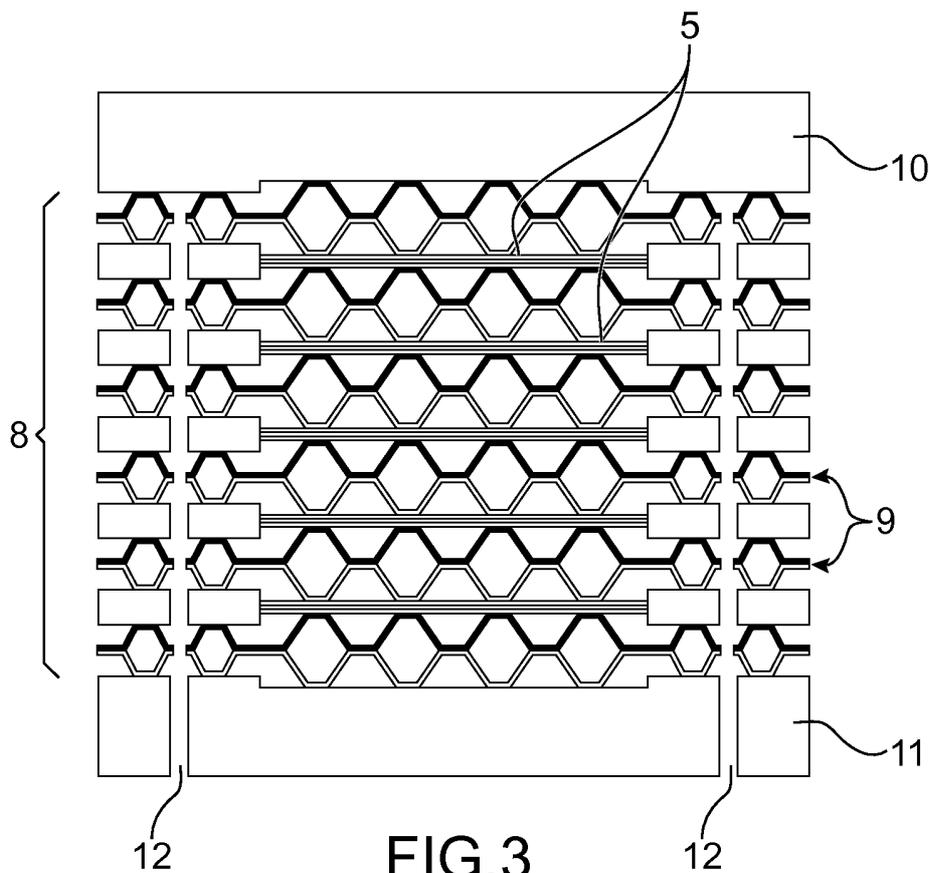


FIG.2



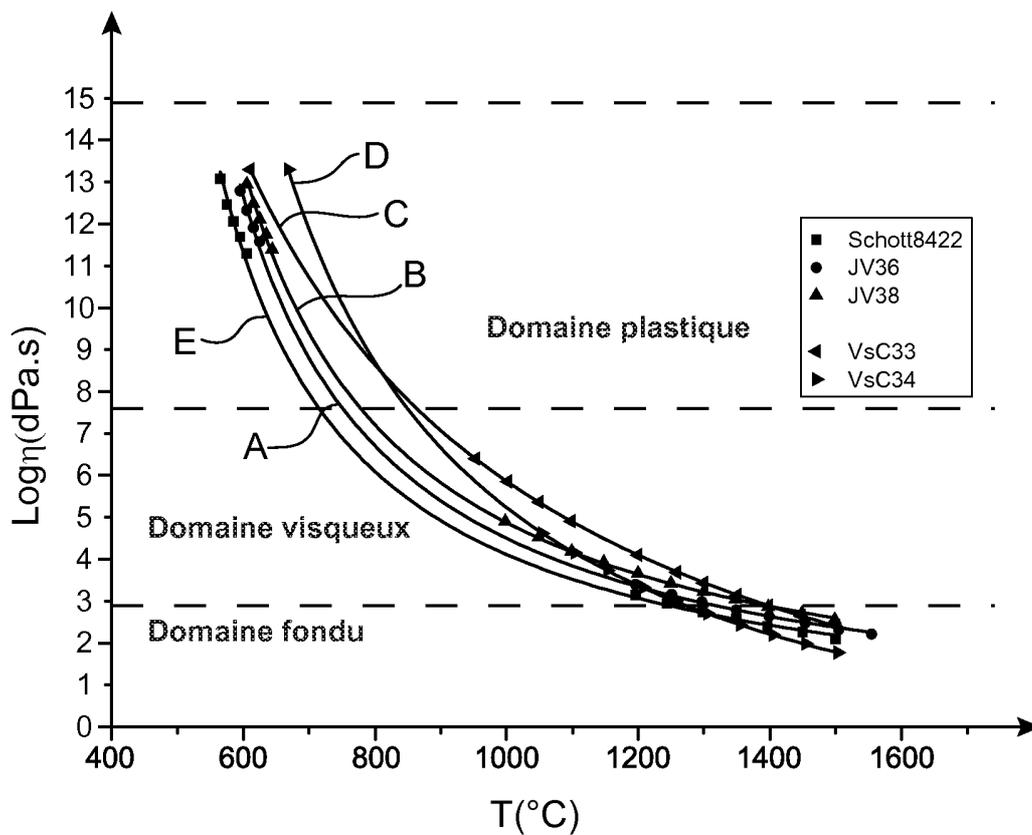


FIG. 5

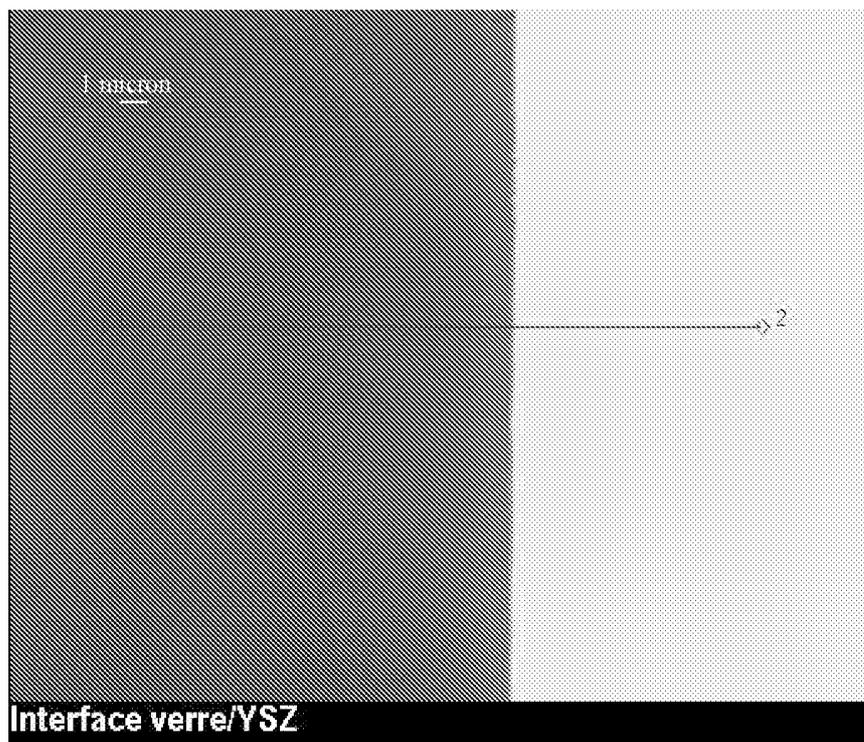


FIG. 6A

4/10

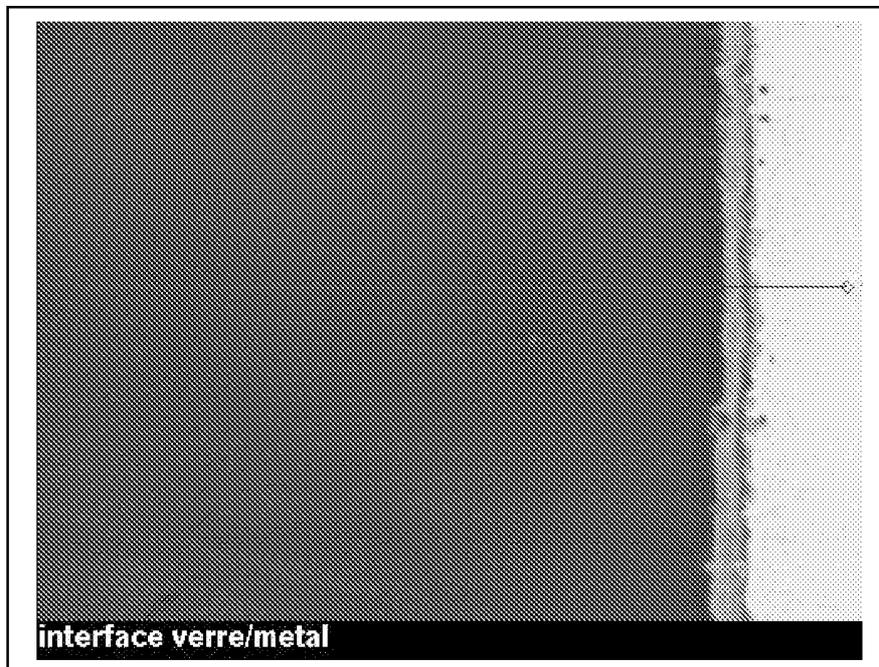


FIG. 6B

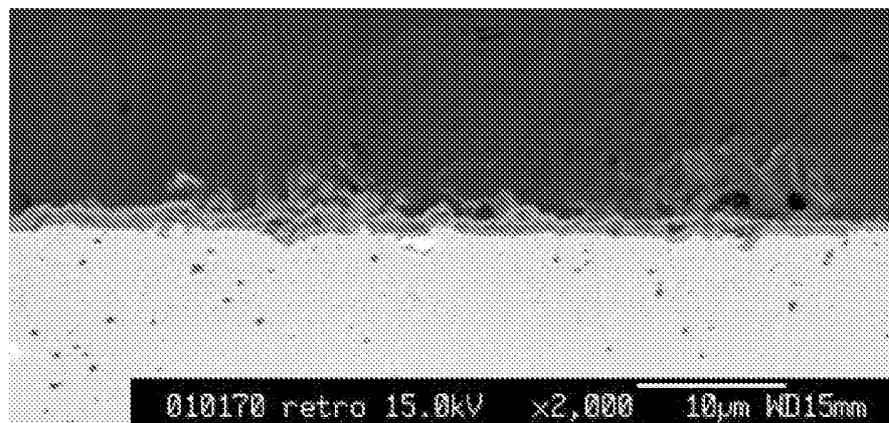


FIG. 6C



FIG. 6D

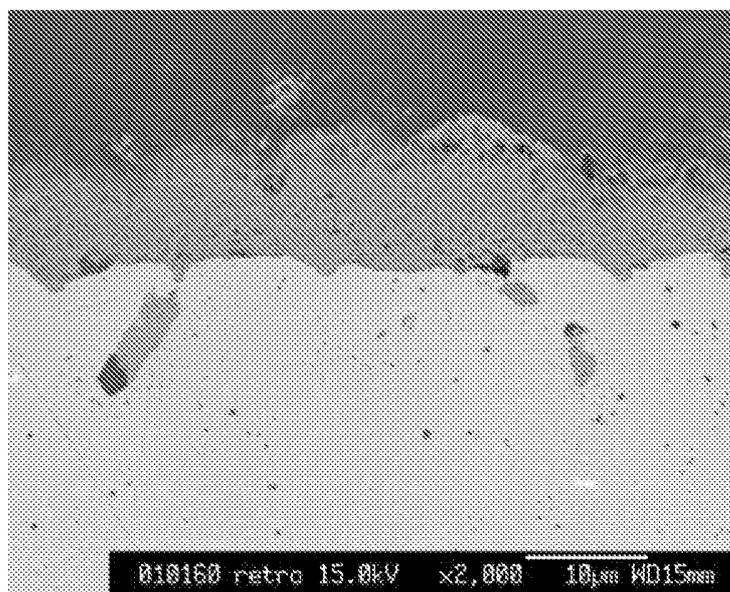


FIG. 6E

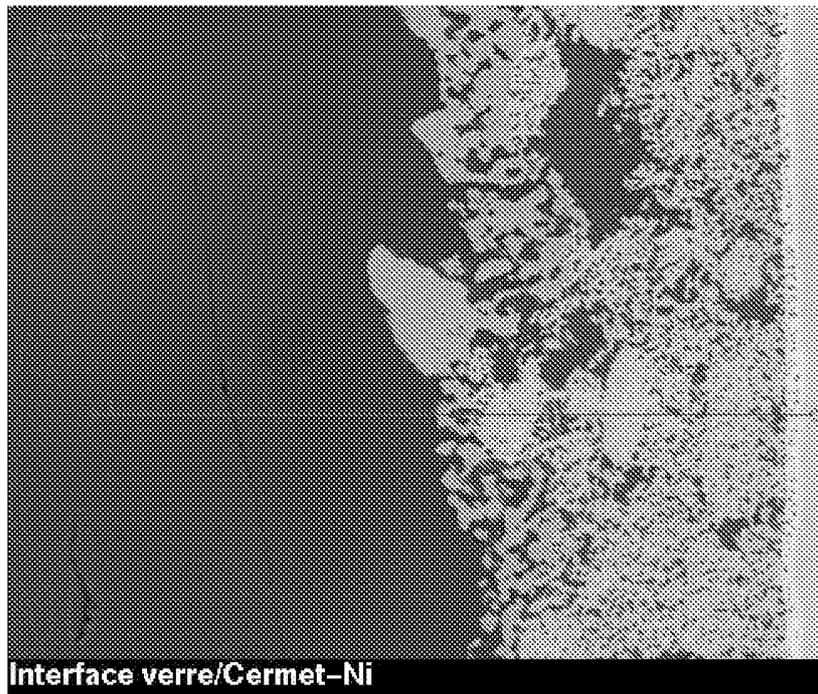


FIG. 6F

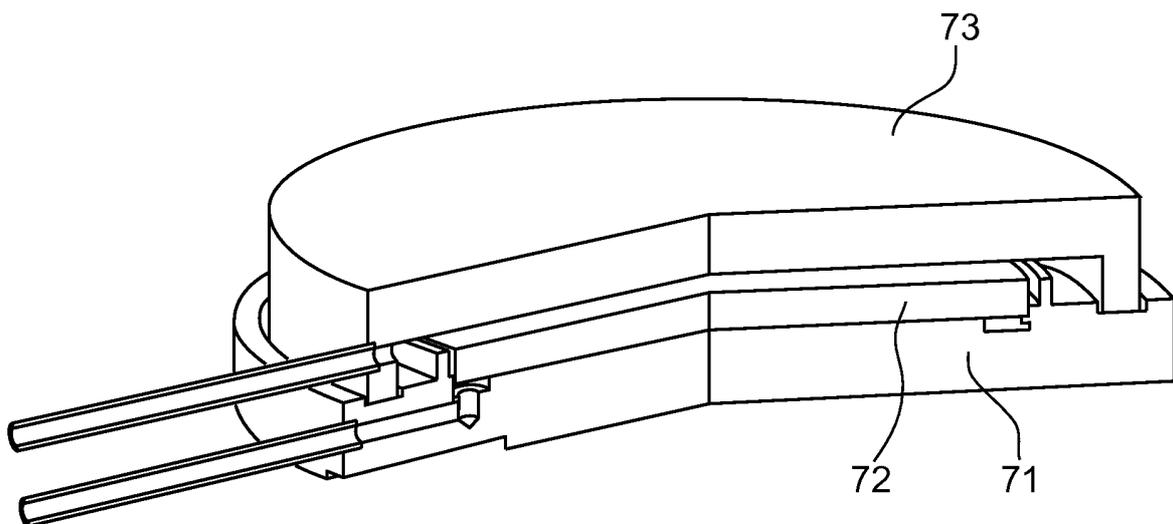
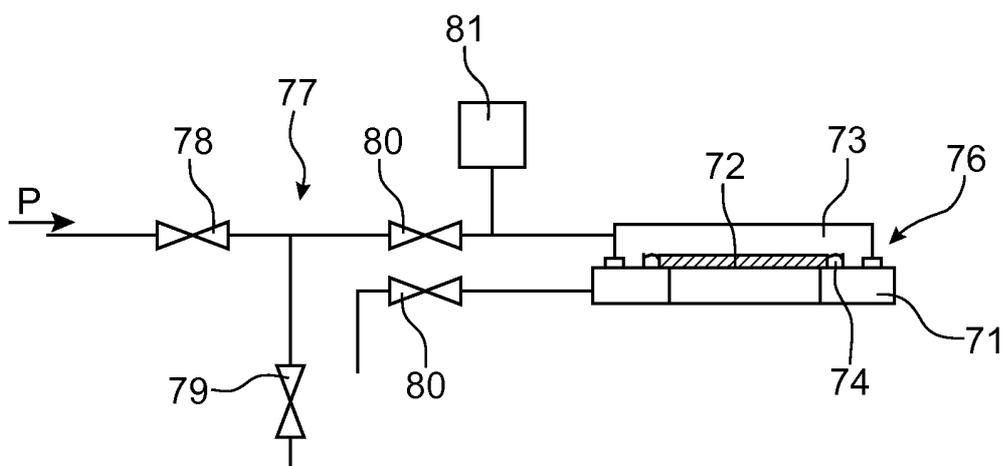
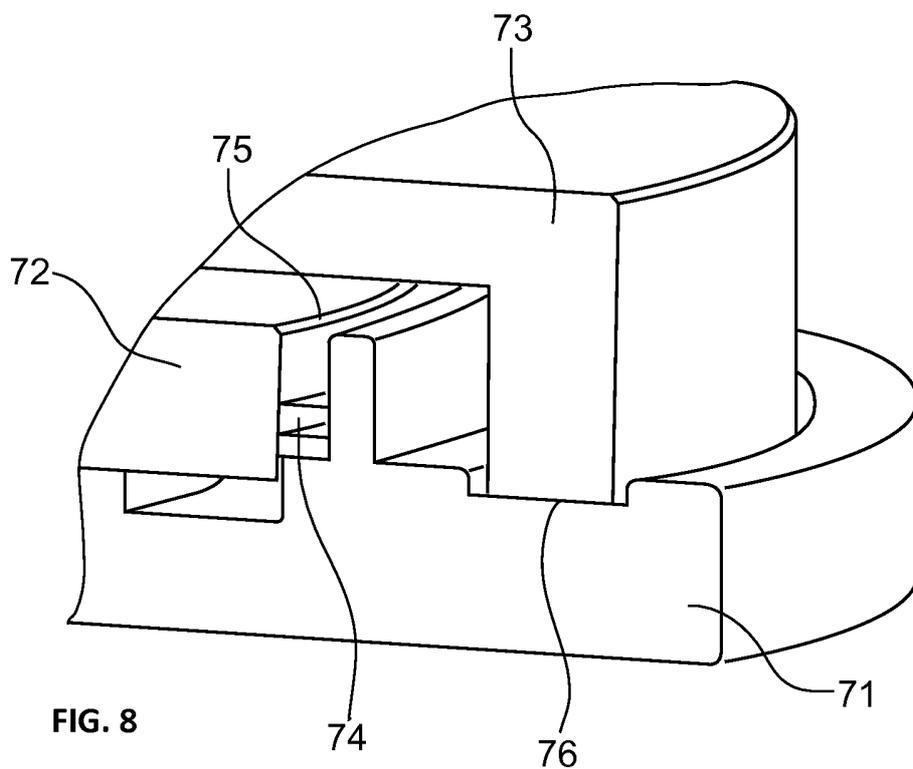


FIG. 7



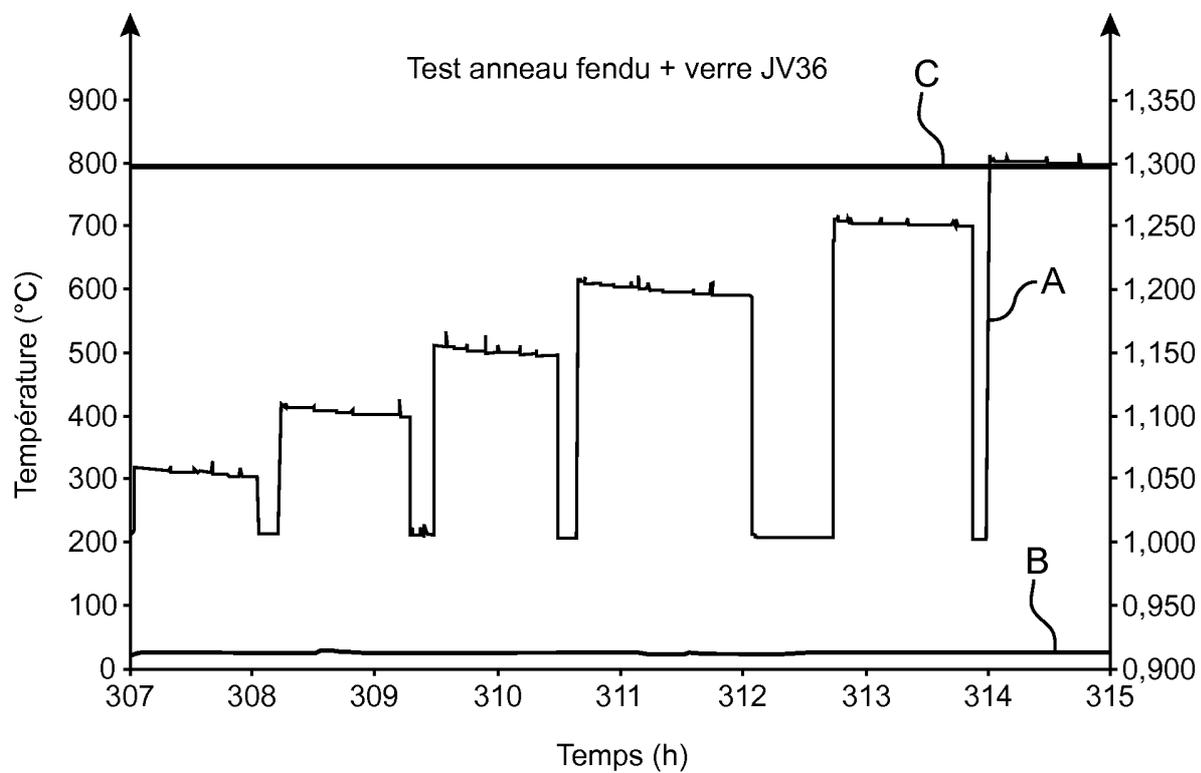


FIG. 10

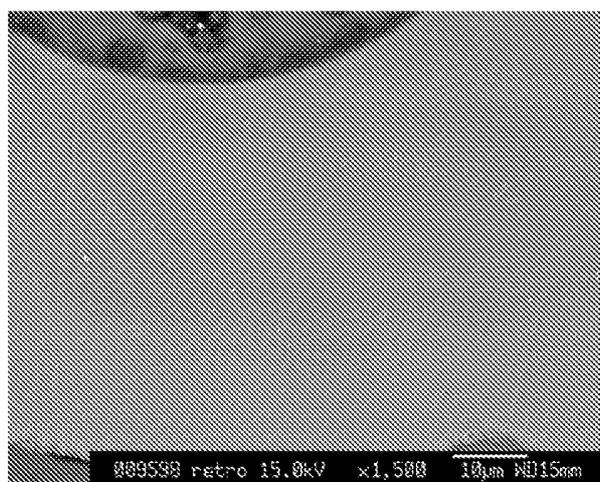


FIG. 11A

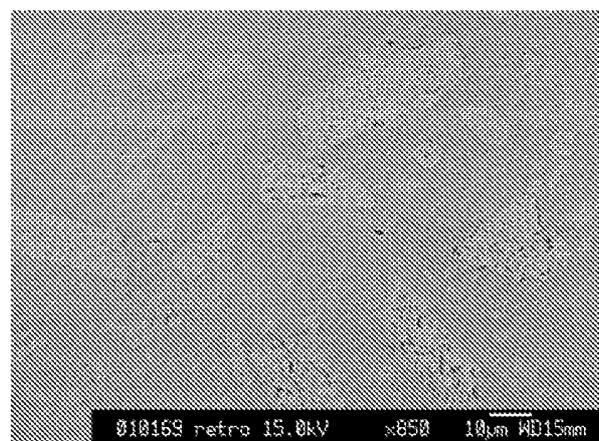


FIG. 11B

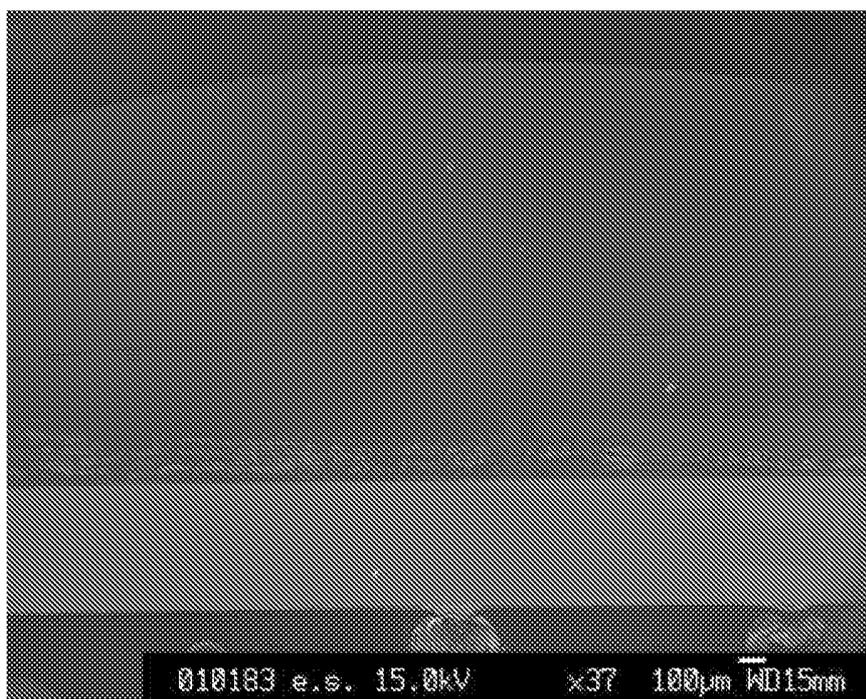


FIG. 12

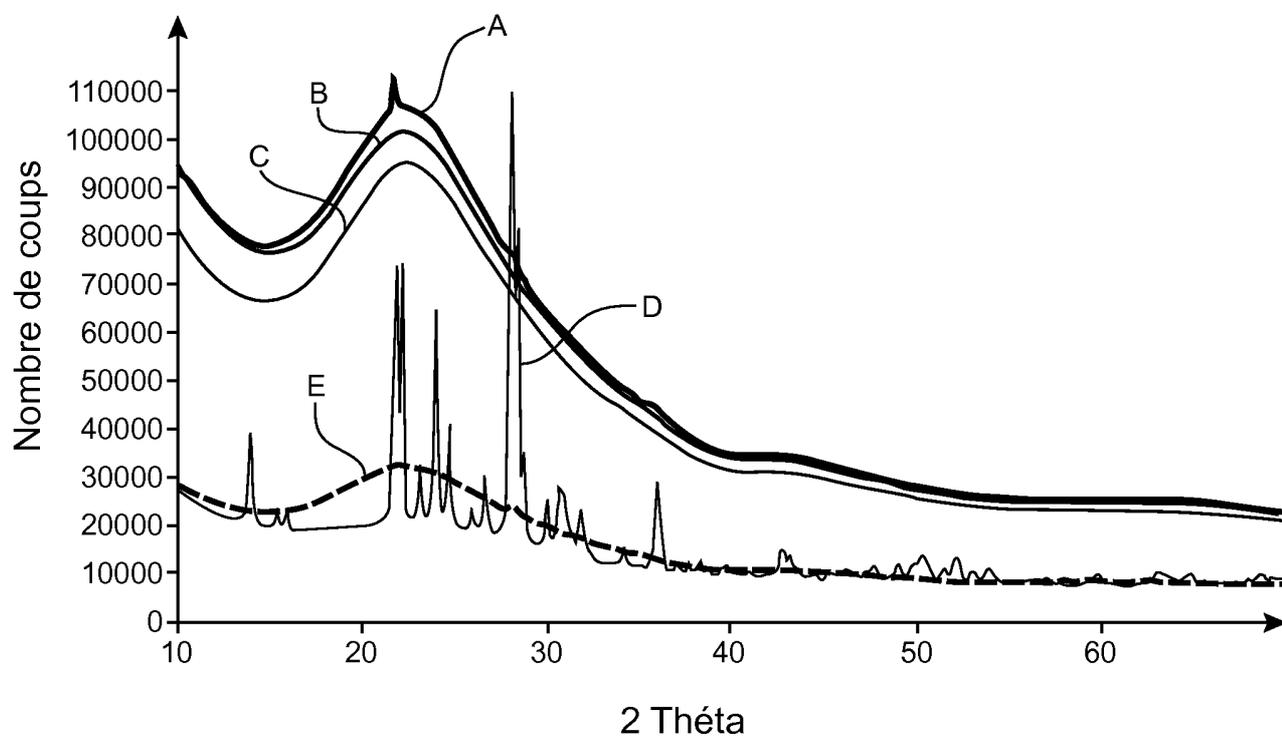


FIG. 13

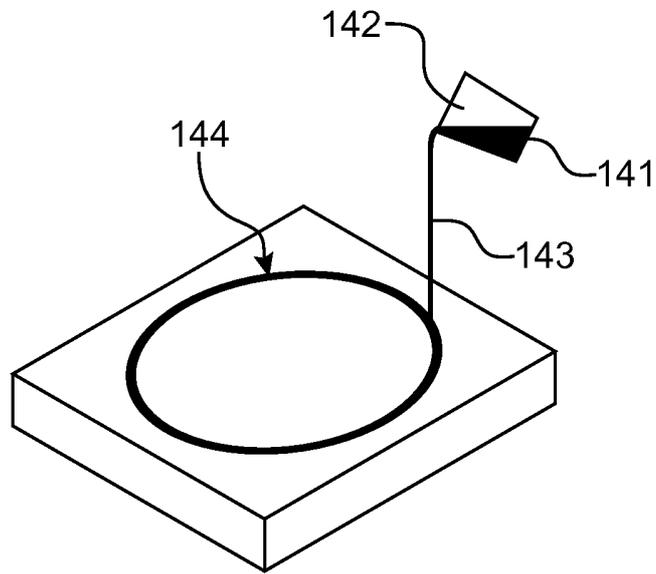


FIG. 14A

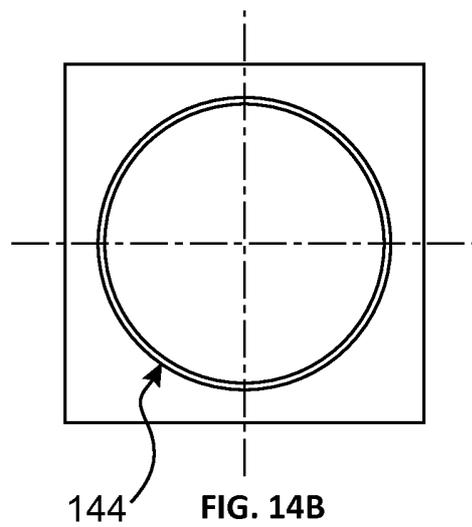


FIG. 14B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/059236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C3/091 C03C3/076 C03C3/095 C03C8/24 H01M8/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C03C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 196 277 A (MIMA TOSHIYUKI [US] ET AL) 23 March 1993 (1993-03-23) column 1, lines 7-14 column 2, lines 30-60 column 4, line 4 - column 5, line 35; examples; tables 1,2	1-19
A	US 2008/142148 A1 (NIELSEN KARSTEN AGERSTED [DK] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) cited in the application paragraphs [0001], [0026] - [0031], [0045]; claims 1-16; examples; tables 1,2 ----- -/--	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2010

Date of mailing of the international search report

01/09/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wrba, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/059236

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/040420 A1 (LARSEN JORGEN GUTZON [DK] ET AL LARSEN JOERGEN GUTZON [DK] ET AL) 27 February 2003 (2003-02-27) cited in the application the whole document	1-19
A	JP 3 177332 A (ASAHI GLASS CO LTD) 1 August 1991 (1991-08-01) claim 1; examples A-F; table 1	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2010/059236**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box III

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-19

A glass composition for a high-temperature electrolyser or a high-temperature fuel cell, and an assembly process using same.

1.1 Claims 1-19

A glass composition containing 70-76 mol.% SiO₂, 7-8 mol.% B₂O₃, 5-6 mol.% Al₂O₃ et 10-17 mol.% Na₂O.

1.2 Claims 1-19

A glass composition containing 63-76 mol.% SiO₂, 5-12 mol.% ZrO₂, 0-12 mol.% B₂O₃, 0-2 mol.% La₂O₃, 11-14 mol.% Na₂O et 3-5 mol.% K₂O.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/059236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5196277	A	23-03-1993	CA 2053034 A1	26-04-1992
			DE 69112335 D1	28-09-1995
			DE 69112335 T2	25-04-1996
			DE 69131538 D1	23-09-1999
			DE 69131538 T2	20-01-2000
			EP 0482785 A2	29-04-1992

US 2008142148	A1	19-06-2008	AU 2005321530 A1	06-07-2006
			CA 2594168 A1	06-07-2006
			CN 101103478 A	09-01-2008
			EP 1844512 A1	17-10-2007
			WO 2006069753 A1	06-07-2006
			JP 2008525304 T	17-07-2008
			KR 20070100955 A	15-10-2007
			RU 2366040 C2	27-08-2009

US 2003040420	A1	27-02-2003	NONE	

JP 3177332	A	01-08-1991	JP 1953831 C	28-07-1995
			JP 6076228 B	28-09-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/059236

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C3/091 C03C3/076 C03C3/095 C03C8/24 H01M8/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 196 277 A (MIMA TOSHIYUKI [US] ET AL) 23 mars 1993 (1993-03-23) colonne 1, ligne 7-14 colonne 2, ligne 30-60 colonne 4, ligne 4 - colonne 5, ligne 35; exemples; tableaux 1,2	1-19
A	US 2008/142148 A1 (NIELSEN KARSTEN AGERSTED [DK] ET AL) 19 juin 2008 (2008-06-19) cité dans la demande alinéas [0001], [0026] - [0031], [0045]; revendications 1-16; exemples; tableaux 1,2	1-19
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
23 août 2010	01/09/2010	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wrba, Jürgen	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/059236

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2003/040420 A1 (LARSEN JORGEN GUTZON [DK] ET AL LARSEN JOERGEN GUTZON [DK] ET AL) 27 février 2003 (2003-02-27) cité dans la demande le document en entier -----	1-19
A	JP 3 177332 A (ASAHI GLASS CO LTD) 1 août 1991 (1991-08-01) revendication 1; exemples A-F; tableau 1 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/EP2010/059236**Cadre n°. II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. Les revendications n^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n°. III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}:

4. Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}:

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-19

Composition de verre pour un électrolyseur haute température ou une pile à combustible haute température et procédé d'assemblage les utilisant.

1.1. revendications: 1-19

Composition de verre constituée en pourcentages molaires par 70-76% SiO₂, 7-8% B₂O₃, 5-6% Al₂O₃ et 10-17% Na₂O.

1.2. revendications: 1-19

Composition de verre constituée en pourcentages molaires par 63-76% SiO₂, 5-12% ZrO₂, 0-12% B₂O₃, 0-2% La₂O₃, 11-14% Na₂O et 3-5% K₂O.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/059236

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5196277	A	23-03-1993	CA 2053034 A1	26-04-1992
			DE 69112335 D1	28-09-1995
			DE 69112335 T2	25-04-1996
			DE 69131538 D1	23-09-1999
			DE 69131538 T2	20-01-2000
			EP 0482785 A2	29-04-1992

US 2008142148	A1	19-06-2008	AU 2005321530 A1	06-07-2006
			CA 2594168 A1	06-07-2006
			CN 101103478 A	09-01-2008
			EP 1844512 A1	17-10-2007
			WO 2006069753 A1	06-07-2006
			JP 2008525304 T	17-07-2008
			KR 20070100955 A	15-10-2007
			RU 2366040 C2	27-08-2009

US 2003040420	A1	27-02-2003	AUCUN	

JP 3177332	A	01-08-1991	JP 1953831 C	28-07-1995
			JP 6076228 B	28-09-1994
