

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-83662

(P2020-83662A)

(43) 公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)

(51) Int.Cl.  
C03C 10/04 (2006.01)F1  
C03C 10/04テーマコード(参考)  
4G062

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2018-214576 (P2018-214576)  
(22) 出願日 平成30年11月15日(2018.11.15)(71) 出願人 000232243  
日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
(72) 発明者 此下 聡子  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

最終頁に続く

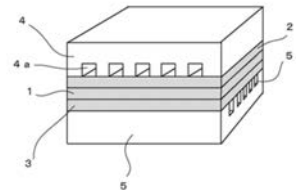
(54) 【発明の名称】 結晶性ガラス組成物

## (57) 【要約】

【課題】 接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に所望の熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる結晶性ガラス組成物を提供する。

【解決手段】 モル%で、 $\text{SiO}_2$  38~50%未満、 $\text{MgO}$  5~40%、 $\text{CaO}$  0.1~30%、 $\text{BaO}$  2~20%、 $\text{ZnO}$  5~40%、 $\text{R}_2\text{O}$  (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~2%未満、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~2%未満、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~15%を含有し、 $\text{ZnO}/\text{BaO}$ が1.9~10であることを特徴とする結晶性ガラス組成物。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

モル%で、 $\text{SiO}_2$  38~50%未満、 $\text{MgO}$  5~40%、 $\text{CaO}$  0.1~30%、 $\text{BaO}$  2~20%、 $\text{ZnO}$  5~40%、 $\text{R}_2\text{O}$  (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~2%未満、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~2%未満、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~15%を含有し、 $\text{ZnO}/\text{BaO}$ が1.9~10であることを特徴とする結晶性ガラス組成物。

## 【請求項2】

$\text{P}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1に記載の結晶性ガラス組成物。

10

## 【請求項3】

熱処理により、 $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶と、 $\text{BaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 、及び/又は $2\text{SiO}_2\cdot 2\text{ZnO}\cdot\text{BaO}$ の結晶とを析出することを特徴とする請求項1または2に記載の結晶性ガラス組成物。

## 【請求項4】

30~700の温度範囲における熱膨張係数が $80\times 10^{-7}/$  ~  $110\times 10^{-7}/$ であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。

## 【請求項5】

接着用であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、結晶性ガラス組成物に関し、より具体的にはSUSやFeといった金属や、フェライトやジルコニアといった高膨張なセラミックスを接着する目的で用いられる結晶性ガラス組成物に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

近年、燃料電池(Fuel Cell)はエネルギー効率が高く、 $\text{CO}_2$ の排出を大きく削減できる有力な技術として注目されてきている。燃料電池のタイプは使用する電解質によって分類され、例えば工業用途で用いられるものとして、リン酸型(PAFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)、固体酸化物型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)の4種類がある。中でも固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、電池の内部抵抗が小さいため燃料電池の中では最も発電効率が高く、また触媒に貴金属を使用する必要がないため、製造コストが抑えられるといった特徴を有している。そのため、家庭用等の小規模用途から、発電所等の大規模用途まで幅広く適用可能なシステムであり、その将来性に期待が高まってきた。

40

## 【0003】

一般的な平板型SOFCの構造を図1に示す。図1に示すように、一般的な平板型SOFCは、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)等のセラミック材料からなる電解質1、Ni/YSZ等からなるアノード2、及び(La、Ca)CrO<sub>3</sub>等からなるカソード3が積層一体化されたセルを有している。さらに、アノード2と接する第一の支持基板4やカソード3と接する第二の支持基板5がセルの上下に固着されることにより、燃料ガスの通り道(燃料チャンネル4a)、及び空気の通り道(空気チャンネル5a)が形成されている。なお、第一の支持基板4及び第二の支持基板5はSUS等の金属で構成されており、ガスの通り道が互いに直交するようにセルに固着される。

## 【0004】

50

上記構造を有する平板型SOFCでは、燃料チャンネル4aに水素(H<sub>2</sub>)や、都市ガス、天然ガス、バイオガス、液体燃料といった様々なガスを流し、同時に空気チャンネル5aに空気または酸素(O<sub>2</sub>)を流す。このときカソードでは、 $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が生じ、アノードでは、 $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ の反応が起こる。この電気化学反応によって、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換され、発電することができる。なお高出力を得るために、実際の平板型SOFCでは図1の構造体が何層も積層されている。

#### 【0005】

上記構造体を作製するに当たっては、アノード側とカソード側に流すガスが交じり合わないよう各構成部材を気密シールする必要がある。その目的で、マイカやパーミキュライト、アルミナといった無機質からなるシート形状のガスケットを挟み込んで気密シールする方法が提案されているが、当該方法では微量のガスリークが発生しやすく、燃料使用効率の低下が問題となっている。当該問題を解決するため、ガラスからなる接着材料を用いて構成部材同士を融解接着する方法が検討されている。

10

#### 【0006】

上記構造体の構成部材としては金属やセラミックといった高膨張材料が使用されることから、使用する接着材料についても、これらの高膨張材料に適合する熱膨張係数を有する必要がある。また、SOFCは電気化学反応が生じる温度域(作動温度域)が600~1000と高温であり、しかも当該温度域で長期間に亘って運転される。よって、接着材料には、長期間高温に晒されても、接着箇所の融解による気密性や接着性の低下が起こらないように高い耐熱性が求められる。

20

#### 【0007】

ガラスからなる高膨張接着材料として、熱処理するとCaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系結晶が析出して高膨張特性を示す結晶性ガラス組成物が特許文献1に開示されている。また、特許文献2には、安定したガスシール特性が得られるSiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO系非晶質ガラス組成物が開示されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】国際公開第2009/017173号公報

30

【特許文献2】特開2006-56769号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

特許文献1に記載されている結晶性ガラス組成物は、高温粘性が高いため、熱処理時に軟化流動しにくく、緻密な焼結体が得られにくい。結果として、安定したシール性が得られにくいという問題がある。また、特許文献2に開示されている非晶質ガラス組成物は、ガラス転移点が600付近であるため、600~1000程度といった高温動作環境下では、接着箇所が融解し、気密性や接着性が確保できないという問題がある。

40

#### 【0010】

以上に鑑み、本発明は、接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に所望の熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる結晶性ガラス組成物を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者が種々の実験を行った結果、特定組成を有するガラス組成物により上記課題を解決できることを見出した。

#### 【0012】

本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、SiO<sub>2</sub> 38~50%未満、MgO 5~40%、CaO 0.1~30%、BaO 2~20%、ZnO 5~40%、R<sub>2</sub>O

50

( R は L i 、 N a 、 K 、 C s から選択される少なくとも一種 ) 0 ~ 5 % 、 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0 ~ 2 % 未満、 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0 ~ 2 % 未満、 L a <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0 ~ 1 5 % を含有し、 Z n O / B a O が 1 . 9 ~ 1 0 であることを特徴とする。ここで、「 Z n O / B a O 」は Z n O の含有量を B a O の含有量で除した値を意味する。なお、本発明において、「結晶性ガラス組成物」とは、熱処理すると結晶を析出する性質を有するガラス組成物をいう。また、「熱処理する」とは、8 0 0 以上の温度で1 0 分間以上の条件で熱処理することを意味する。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、 Z n O / B a O を 1 . 9 ~ 1 0 とすることにより、熱処理後において、 2 Z n O ・ S i O <sub>2</sub> 等の低膨張結晶、及び B a O ・ 2 M g O ・ 2 S i O <sub>2</sub>、 2 S i O <sub>2</sub> ・ 2 Z n O ・ B a O 等の高膨張結晶が析出しやすくなる。低膨張結晶、及び高膨張結晶の両者を析出させることにより所望の熱膨張係数が得られ、金属やセラミック等に適合する熱膨張係数を有しやすくなる。また、これらの結晶は耐熱性が良好であり、接着箇所の耐熱性を向上させることができる。そのため、長期間に亘って高温下で使用しても、接着箇所が融解し難くなり、接着箇所の気密性や接着性の低下を抑制することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

S i O <sub>2</sub> 及び C a O は流動性を向上させる成分であり、これらの含有量を上記の通り規定することにより、接着（封着）に適した流動性を得ることができる。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 及び B i <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を実質的に含有しないことが好ましい。 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 及び B i <sub>2</sub> O <sub>3</sub> は熱処理により揮発しやすく、 S O F C 構成部材の電気絶縁性を低下させる等、発電特性に悪影響を与えるおそれがある。そのため、これらの成分を実質的に含有しないことにより、不当に発電特性が低下することを抑制することができる。なお、「実質的に含有しない」とは意図的に含有させないことを意味し、不可避的不純物の混入を排除するものではない。具体的には、該当する成分の含有量が 0 . 1 モル % 未満であることを意味する。

#### 【 0 0 1 6 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理により、 2 Z n O ・ S i O <sub>2</sub> の結晶と、 B a O ・ 2 M g O ・ 2 S i O <sub>2</sub>、及び / 又は 2 S i O <sub>2</sub> ・ 2 Z n O ・ B a O の結晶とを析出することが好ましい。当該構成により、接着箇所の熱膨張係数最適化及び耐熱性向上を図ることが可能となり、金属やセラミックの接着または被覆の用途に好適となる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、 3 0 ~ 7 0 0 の温度範囲における熱膨張係数が  $8 0 \times 1 0^{-7} /$  ~  $1 1 0 \times 1 0^{-7} /$  であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、接着用として好適である。

#### 【 発明の効果 】

#### 【 0 0 1 9 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に所望の熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる。そのため、長期間に亘って高温下で使用しても、接着箇所が融解し難くなり、接着箇所の気密性や接着性の低下を抑制することができる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 S O F C の基本構造を示す模式的斜視図である。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の結晶性ガラス組成物は、モル % で、 S i O <sub>2</sub> 3 8 ~ 5 0 % 未満、 M g O 5 ~ 4 0 % 、 C a O 0 . 1 ~ 3 0 % 、 B a O 2 ~ 2 0 % 、 Z n O 5 ~ 4 0 % 、 R <sub>2</sub> O

(RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、 $B_2O_3$  0~2%未満、 $Al_2O_3$  0~2%未満、 $La_2O_3$  0~15%を含有し、 $ZnO/BaO$ が1.9~10である。ガラス組成を上記のように限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。

**【0022】**

$SiO_2$ は、熱処理により析出する高膨張結晶及び低膨張結晶の構成成分であり、流動性の向上以外に、耐水性や耐熱性を向上させる効果がある。 $SiO_2$ の含有量は38~50%未満であり、好ましくは40~49.5%、より好ましくは45~49%である。 $SiO_2$ の含有量が少なすぎると、接着に適した流動性が得にくくなる。一方、 $SiO_2$ の含有量が多すぎると、熔融温度が高くなり、熔融が困難になる傾向がある。

10

**【0023】**

$MgO$ は、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分である。 $MgO$ の含有量は5~40%であり、好ましくは5~39%、より好ましくは6~38%である。 $MgO$ の含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、 $MgO$ の含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。また、流動性が低下しやすくなる。

**【0024】**

$CaO$ は流動性を向上させるための成分である。 $CaO$ の含有量は0.1~30%であり、好ましくは1~25%、より好ましくは3~20%である。 $CaO$ の含有量が少なすぎると、接着に適した流動性が得にくくなる。一方、 $CaO$ の含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。

20

**【0025】**

$BaO$ は、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分である。 $BaO$ の含有量は2~20%であり、好ましくは3~18%、より好ましくは3~15%である。 $BaO$ の含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、 $BaO$ の含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。また、流動性が低下しやすくなる。

**【0026】**

$ZnO$ は、熱処理により析出する高膨張結晶及び低膨張結晶の構成成分である。 $ZnO$ の含有量は5~40%であり、好ましくは5~39%、より好ましくは6~38%である。 $ZnO$ の含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶及び低膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、 $ZnO$ の含有量が多すぎるとガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。

30

**【0027】**

$BaO/ZnO$ は1.9~10であり、好ましくは1.95~8、より好ましくは2~5である。 $BaO/ZnO$ が小さすぎると、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ 等の高膨張結晶が析出しにくくなり、熱膨張係数が低くなり過ぎる傾向にある。一方、 $BaO/ZnO$ が大きすぎると、 $2ZnO \cdot SiO_2$ 等の低膨張結晶が析出しにくくなり、熱膨張係数が高くなり過ぎる傾向にある。

40

**【0028】**

$R_2O$ (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種)は、ガラス化範囲を拡げてガラス化しやすくする成分である。 $R_2O$ の含有量は、0~5%であり、好ましくは0~3%、より好ましくは0~1%である。 $R_2O$ の含有量が多すぎると、燃料電池の構成部材の接着材料として使用した場合に、高温下の使用で $R_2O$ が揮発し、発電特性が劣化しやすくなる。なお、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Cs_2O$ の含有量はそれぞれ、好ましくは0~5%、より好ましくは0~3%、さらに好ましくは0~1%である。

**【0029】**

$B_2O_3$ は流動性を向上させるための成分である。 $B_2O_3$ の含有量は0~2%未満であり、好ましくは0~1%、より好ましくは0~0.5%である。 $B_2O_3$ の含有量が多

50

すぎると、耐水性や耐熱性が低下しやすくなる。また、燃料電池の構成部材の接着材料として使用した場合に、高温下の使用で $B_2O_3$ が揮発し、発電特性が劣化しやすくなる。

【0030】

$Al_2O_3$ は粘性を調整するための成分である。 $Al_2O_3$ の含有量は0~2%未満であり、好ましくは0~1.5%、より好ましくは0~1%である。 $Al_2O_3$ の含有量が多すぎるとガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。

【0031】

$La_2O_3$ は流動性を向上させるための成分である。また、ガラス化範囲を拡げてガラス化しやすくする成分である。 $La_2O_3$ の含有量は0~15%であり、好ましくは0~14%、より好ましくは0.1~13%である。 $La_2O_3$ の含有量が多すぎると、熔融中や熱処理時に失透しやすくなり、接着に適した流動性が得られにくくなる。

10

【0032】

上記成分以外にも、以下に示す種々の成分を含有させることができる。

【0033】

$SrO$ は流動性を向上させるための成分である。 $SrO$ の含有量は0~10%、好ましくは0~5%、より好ましくは0~3%である。 $SrO$ の含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。

【0034】

$TiO_2$ は、流動性を向上させる成分である。 $TiO_2$ の含有量は0~10%、好ましくは0~8%、より好ましくは0~6%である。 $TiO_2$ の含有量が多すぎると熔融時に失透しやすくなる。

20

【0035】

$ZrO_2$ は、流動性を向上させる成分である。 $ZrO_2$ の含有量は0~10%、好ましくは0~8%、より好ましくは0.1~6%である。 $ZrO_2$ の含有量が多すぎると熔融時に失透しやすくなる。

【0036】

さらに、本発明の結晶性ガラス組成物は、上記以外の成分として $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 等をそれぞれ2%まで含有させることができる。ただし、 $P_2O_5$ 及び $Bi_2O_3$ は熱処理により揮発しやすく、SOFC構成部材の電気絶縁性を低下させる等、発電特性に悪影響を与えるおそれがあるため、実質的に含有しないことが好ましい。

30

【0037】

以上のような組成を有する結晶性ガラス組成物は、熱処理すると低膨張結晶及び高膨張結晶を析出する性質を有する。低膨張結晶としては $2ZnO \cdot SiO_2$ 、高膨張結晶としては $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ 、及び/又は $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ が挙げられる。熱処理後の結晶性ガラス組成物の30~700の温度範囲における熱膨張係数は、 $80 \times 10^{-7} / ^\circ C$  ~  $110 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、特に $85 \times 10^{-7} / ^\circ C$  ~  $105 \times 10^{-7} / ^\circ C$ であることが好ましい。熱膨張係数が低すぎても高すぎても、金属やセラミックからなる被接着剤との熱膨張係数差が大きくなり、ガラス(接着部)が破損する虞がある。なお、本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理後に高い結晶化度が得られやすい。また、析出する結晶は融点が高く、再度熱処理を行っても流動しにくいため、長期に亘って耐熱性を維持することができる。

40

【0038】

本発明の結晶性ガラス組成物は、流動性、熱膨張係数の調整のために、マグネシア( $MgO$ )、亜鉛華( $ZnO$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、チタニア( $TiO_2$ )、アルミナ( $Al_2O_3$ )等の粉末をフィラー粉末として添加して用いても良い。フィラー粉末の添加量は、結晶性ガラス組成物100質量部に対して0~10質量部、0.1~9質量部、特に1~8質量部であることが好ましい。フィラー粉末の添加量が多すぎると、流動性が低下しやすくなる。なおフィラー粉末の粒径は $d_{50}$ で0.2~20 $\mu m$ 程度のものを使用することが好ましい。

50

## 【0039】

次に本発明の結晶性ガラス組成物の製造方法、及び本発明の結晶性ガラス組成物を接着材料として使用する方法の一例について説明する。

## 【0040】

まず、上記組成を有するように調合した原料を1400～1600 で0.5～2時間程度、均質なガラスが得られるまで溶融する。次いで、溶融ガラスをフィルム状等に成形した後、粉碎し、分級することにより本発明の結晶性ガラス組成物からなるガラス粉末を作製する。なお、ガラス粉末の粒径(d50)は2～20μm程度であることが好ましい。必要に応じて、ガラス粉末に各種フィラー粉末を添加する。

## 【0041】

次いで、ガラス粉末(あるいは、ガラス粉末とフィラー粉末との混合粉末)にビークルを添加して混練することによりガラスペーストを調製する。ビークルは例えば有機溶剤、樹脂の他、可塑剤、分散剤等を含む。

## 【0042】

有機溶剤はガラス粉末をペースト化するための材料であり、例えばターピネオール(Ter)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(BC)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(BCA)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、ジヒドロターピネオール等を単独または混合して使用することができる。その含有量は10～40質量%であることが好ましい。

## 【0043】

樹脂は、乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分であり、その含有量は、0.1～20質量%程度が一般的である。樹脂は熱可塑性樹脂、具体的にはポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

## 【0044】

可塑剤は、乾燥速度をコントロールするとともに、乾燥膜に柔軟性を与える成分であり、その含有量は0～10質量%程度が一般的である。可塑剤としてはブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

## 【0045】

分散剤としては、イオン系またはノニオン系の分散剤が使用可能であり、イオン系としてはカルボン酸、ジカルボン酸系等のポリカルボン酸系、アミン系等の分散剤、ノニオン系としてはポリエステル縮合型や多価アルコールエーテル型の分散剤が使用可能である。その使用量としては0～5質量%が一般的である。

## 【0046】

次いで、ペーストを金属やセラミックからなる第一の部材の接着箇所に塗布し、乾燥させる。さらに金属やセラミックからなる第二の部材をペースト乾燥膜に接触させた状態で固定して800～1050 で熱処理する。この熱処理により、ガラス粉末が一旦軟化流動して第一及び第二の部材を固着するとともに、結晶が析出する。このようにして、第一の部材及び第二の部材が本発明の結晶性ガラス組成物からなる封止部により接着してなる接合体を得ることができる。

## 【0047】

本発明の結晶性ガラス組成物は、接着以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。またペースト以外の形態、具体的には粉末、グリーンシート、タブレット等の状態で使用することができる。例えば、金属やセラミックスからなる円筒内にリード線とともにガラス粉末を充填して熱処理し、気密封止を行う形態が挙げられる。またグリーンシート成形されたプリフォームや、粉末プレス成型により作製されたタブレット等を金属やセラミックからなる部材上に載置し、熱処理して軟化流動させることで接着、被覆、充填することもできる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0048】

以下に、本発明の結晶性ガラス組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0049】

表1は、本発明の実施例（試料No. 1～6）及び比較例（試料No. 7）を示している。

## 【0050】

## 【表1】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
<b>ガラス組成(モル%)</b>							
SiO <sub>2</sub>	48.5	49.1	49.1	49.6	47.1	49.7	49.6
MgO	11.8	11.8	11.8	11.8	12.8	11.5	9.8
CaO	10.8	10.8	10.8	10.8	11.8	10.2	10.8
BaO	6.8	6.6	6.8	7.4	6.6	5.9	7.4
ZnO	14.5	14.1	13.9	14.8	14.1	12.7	13.3
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.5	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	6.0	7.1
ZnO/BaO	2.13	2.14	2.04	2.00	2.14	2.15	1.80
<b>熱膨張係数 (<math>\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}</math>)</b>	101	104	103	105	102	98	112
<b>軟化点(<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	849	850	852	860	861	830	848
<b>結晶化温度(<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	980	996	990	1017	1020	920	949
<b>結晶融点(<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050
<b>析出結晶</b>	A,B,C,D	A,B,C,D	A,B,C,D	A,B,C,D	A,B,C,D	A,B,C,D	B,C,D
<b>流動性</b>	○	◎	○	◎	◎	○	○

10

20

30

## 【0051】

各試料は次のようにして作製した。

## 【0052】

表中の各組成になるように調合した原料を1400～1600で約2時間熔融した後、一對のローラー間に流し出してフィルム状に成形した。得られたフィルム状成形物をボールミルにて粉碎し、分級して、粒度(d50)が約10 $\mu\text{m}$ の試料(結晶性ガラス組成物粉末)を得た。

## 【0053】

各試料について、熱膨張係数、軟化点、結晶化温度、結晶融点、析出結晶、流動性について、測定または評価した。結果を表に示す。

40

## 【0054】

表から明らかのように、実施例であるNo. 1～6の試料は、熱処理時の流動性に優れていた。また、熱膨張係数が98～105 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であった。さらに、析出結晶の融点が高く、耐熱性にも優れていることが分かった。

## 【0055】

一方、比較例であるNo. 7の試料は、熱膨張係数が112 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と高かった。

## 【0056】

なお、各特性の測定及び評価は以下のようにして行った。

## 【0057】

50



熱膨張係数は、各ガラス粉末試料をプレス成形し、1000～1100 で3時間熱処理した後、直径4mm、長さ20mmの円柱状に研磨加工して得られた測定用試料を用いて、JIS R3102に基づき、30～700 の温度範囲における値を求めた。

【0058】

軟化点、結晶化温度、結晶融点はマクロ型示差熱分析計を用いて測定した。具体的には、各ガラス粉末試料につき、マクロ型示差熱分析計を用いて1050 まで測定して得られたチャートにおいて、第四の変曲点の値を軟化点、強い発熱ピークを結晶化温度、結晶化後に得られた吸熱ピークを結晶融点とした。なお、結晶融点が高いほど、または、結晶融点の確認されなければ、高温下においても結晶が安定に存在していることを意味し、耐熱性が高いと判断することができる。

10

【0059】

析出結晶は、ガラス粉末試料についてXRD測定を行い、JCPDSカードとの対比にて同定した。このとき同定された析出結晶種として $2ZnO \cdot SiO_2$ を「A」、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ を「B」、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ を「C」、 $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ を「D」として表中に示した。

【0060】

流動性は次のようにして評価した。比重分のガラス粉末試料を直径20mmの金型に入れてプレス成形した後に、SUS430板上で900～1100 にて15分間熱処理した。熱処理後の成形体の流動径が18mm以上であるものを「○」、16mm以上、18mm未満のものを「△」、16mm未満のものを「×」として評価した。

20

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の結晶性ガラス組成物は、SUSやFeといった金属、フェライトやジルコニアといった高膨張セラミックスの接着材料として好適である。特に、SOFCを作製する際に使用される支持体基板や、電極の部材等を気密封止するための接着材料として好適である。また、本発明の結晶性ガラス組成物は、接着用途以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。具体的には、サーミスタ、ハイブリッドIC等の用途に使用することができる。

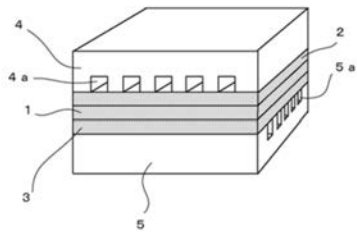
【符号の説明】

【0062】

- 1 電解質
- 2 アノード
- 3 カソード
- 4 第一の支持体基板
- 4 a 燃料チャネル 4 a
- 5 第二の支持体基板
- 5 a 空気チャネル 5 a

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA11 BB01 CC10 DA05 DB01 DB02 DB03 DC01 DC02  
DC03 DD01 DE03 DE04 DE05 DF01 EA01 EA02 EA03 EB01  
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED03 ED04 ED05 EE02 EE03  
EE04 EF01 EG03 EG04 FA01 FB01 FC01 FC02 FC03 FD01  
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FK02 FK03 FK04 FL01  
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH02 HH03 HH05  
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07  
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 NN29 QQ06