



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103748050 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201280040230.X  
 (22)申请日 2012.08.13  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 103748050 A  
 (43)申请公布日 2014.04.23  
 (30)优先权数据  
 2011-195588 2011.09.08 JP  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2014.02.18  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2012/070633 2012.08.13  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 W02013/035500 JA 2013.03.14  
 (73)专利权人 日本电气硝子株式会社  
 地址 日本滋贺县  
 (72)发明人 高山佳久  
 (74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司  
 11322  
 代理人 龙淳

(51)Int.Cl.  
 C03C 10/04(2006.01)  
 C03C 8/16(2006.01)  
 C03C 8/24(2006.01)  
 C03C 10/02(2006.01)  
 C04B 37/02(2006.01)  
 H01M 8/02(2016.01)  
 H01M 8/12(2016.01)

(56)对比文件  
 CN 103987673 A, 2014.08.13,  
 JP 2007161569 A, 2007.06.28,  
 US 2006063659 A1, 2006.03.23,  
 US 4464475, 1984.08.07,  
 JP 2002362937 A, 2002.12.18,  
 US 2010129726 A1, 2010.05.27,

审查员 张月

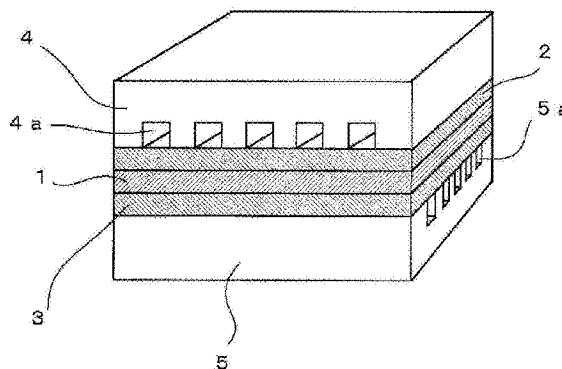
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

结晶性玻璃组合物和使用其的粘接材料

(57)摘要

本发明提供一种结晶性玻璃组合物,其在热处理后显示高的热膨胀系数,并且热处理时的流动性优异,而且热处理后,即使长时间暴露于高温,也难以产生粘接部位的气密性和粘接性降低,并且难以发生玻璃成分的挥发。本发明的结晶性玻璃组合物,其特征在于,其为通过热处理而析出作为主结晶的MgO系结晶的结晶性玻璃组合物,作为玻璃组合物,以摩尔%计,含有0.1~30%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。



1. 一种结晶性玻璃组合物,其特征在于:

其为通过热处理而析出作为主结晶的MgO系结晶的结晶性玻璃组合物,作为玻璃组成,以摩尔%计,含有0.1~30%的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、0.1~30%的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、0~15%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、5~40%的BaO。

2. 如权利要求1所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

作为组成,以摩尔%计, $\text{R}_2\text{O}$ 在5%以下,并且 $\text{P}_2\text{O}_5$ 在5%以下,其中,R表示Li、Na或K。

3. 如权利要求1或2所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

MgO系结晶为 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。

4. 如权利要求1或2所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

作为玻璃组成,以摩尔%计,含有30%~50%的 $\text{SiO}_2$ 和10~45%的MgO。

5. 如权利要求4所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

作为玻璃组成,以摩尔%计,含有0~20%的CaO、0~10%的SrO、0~15%的ZnO、0~6%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%的 $\text{ZrO}_2$ 和0~3%的 $\text{SnO}_2$ 。

6. 如权利要求1或2所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

在热处理后,30~700°C时的热膨胀系数为 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。

7. 如权利要求1或2所述的结晶性玻璃组合物,其特征在于:

其为粉末状。

8. 一种粘接材料,其特征在于:

其是使用权利要求1~7中任一项所述的结晶性玻璃组合物而得到的。

9. 如权利要求8所述的粘接材料,其特征在于:

用于粘接燃料电池的构成部件。

## 结晶性玻璃组合物和使用其的粘接材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及结晶性玻璃组合物和使用其的粘接材料,更具体来说涉及适合于粘接SUS、Fe等金属、铁素体、氧化锆等高膨胀陶瓷的结晶性玻璃组合物和使用该结晶性玻璃组合物的粘接材料。

### 背景技术

[0002] 近年来,燃料电池(Fuel Cell)作为能量效率高、并且能够大幅度缩减CO<sub>2</sub>的排出的有力的技术受到关注。燃料电池的类型,根据使用的电解质的种类而不同,例如,作为工业用途中使用的类型,具有磷酸型(PAFC)、熔融碳酸盐型(MCFC)、固体氧化物型(SOFC)和固体高分子型(PEFC)4种类型。其中,SOFC因为电池的内部阻抗小,所以在燃料电池中发电效率最高而周知。此外,催化剂不需要必须使用贵金属,因此,具有抑制制造成本的优点。因此,SOFC为从家庭用等小规模用途到发电站等大规模用途能够广泛应用的系统,对其前途期望很高。

[0003] 图1表示通常的平板型SOFC的结构。如图1所示,通常的平板型SOFC,具有氧化钇稳定氧化锆(YSZ)等陶瓷构成的电解质1、Ni/YSZ等构成的阳极2和(La、Ca)CrO<sub>3</sub>等构成的阴极3叠层一体化得到的单元。另外,与阳极连接的第一支撑体基板4和与阴极连接的第二支撑体基板5在单元的上下固定。支撑体基板4和5由SUS等金属构成。在此,第一支撑体基板4中形成有作为燃料气体的通路的燃料通道4a,第二支撑体基板5中形成有作为空气通路的空气通道5a。其中,燃料通道4a和空气通道5a相互正交而形成。

[0004] 使用具有上述结构的平板型SOFC发电时,第一支撑体基板4的燃料通道4a中流通氢、民用燃气、天然气、沼气或液体燃料等燃料气体,同时,第二支撑体基板5的空气通道5a中流通空气(或者氧)。此时,在阴极,产生 $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ 的反应,另一方面,在阳极,产生 $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ 的反应。通过该反应,化学能量能够直接转换为电能,进行发电。此外,为了得到高输出电流,实际的平板型SOFC具有将图1的单元若干层叠层得到的结构。

[0005] 制作上述平板型SOFC时,为了使得阳极一侧和阴极一侧流过的气体不汇合,需要气密密封各构成部件。具体来说,需要支撑体基板之间的气密密封、固体电解质和支撑体基板的粘接、或者固体电解质之间的气密密封。为了该目的,提出了将由云母、蛭石或氧化铝这样的无机物质构成的片形状的垫片夹入各构成部件之间进行气密密封的方法。但是,该方法中,仅仅在各构成部件之间物理夹入垫片,不进行粘接,因此,会产生微小的气体泄漏,存在燃料使用效率差的问题。因此,研究使用玻璃材料将各构成部件之间熔融粘接的方法。

[0006] SOFC中使用的各构成部件,通常使用高膨胀金属、陶瓷,因此,使用玻璃材料对这些部件进行粘接的情况下,需要使得热膨胀系数适合。此外,SOFC产生电化学反应的温度区域(工作温度区域)大约在600~800℃,很高,且在该温度区域长时间运转,因此,玻璃材料需要高的耐热性,使得即使长时间暴露在高温中,也不会引起由粘接部位的熔融造成的气密性和粘接性降低、由玻璃成分挥发造成的发电特性劣化。

[0007] 作为具有高膨胀特性的玻璃材料,例如,如专利文献1所示,提出了通过热处理而

析出CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系结晶且显示高膨胀系数的SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO系结晶性玻璃组合物。另外,专利文献2公开了密封后的致密性良好、得到稳定的气体密封特性的SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO系非晶质玻璃组合物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第09/017173号小册子

[0011] 专利文献2:日本特开2006-56769号公报

## 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 专利文献1中公开的结晶性玻璃组合物,因为高温粘性高且流动性差,所以存在难以得到稳定的密封特性的问题。

[0014] 专利文献2中公开的非晶质玻璃组合物,即使经过热处理也不会析出结晶,并且,玻璃化转变温度在600℃附近,因此,在600~800℃的工作环境下,粘接部位熔融,存在气密性、粘接性容易下降的问题。

[0015] 本发明的目的在于提供一种结晶性玻璃组合物,其在热处理后显示高的热膨胀系数,并且热处理时的流动性优异,而且热处理后,即使经过长时间暴露在高温中,也难以产生粘接部位的气密性、粘接性降低。

[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 本发明涉及一种结晶性玻璃组合物,其特征在于,其为通过热处理而析出作为主结晶的MgO系结晶的结晶性玻璃组合物,作为玻璃组成,以摩尔%计,含有0.1~30%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0018] 本发明的结晶性玻璃,通过热处理而析出作为主结晶的熔点比较高的MgO系结晶,因此,粘接部位不易熔融,能够抑制粘接部位的气密性、粘接性的降低。此外,显示高的热膨胀系数,因此,能够实现与作为被粘接部件的金属、陶瓷的热膨胀系数的匹配。

[0019] 此外,为了用作粘接材料,结晶化前需要进行充分地软化流动。在此,本发明的发明人进行了各种实验,结果发现,通过含有La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的任意种,在产生结晶化之前,能够赋予适合于部件粘接的流动性。

[0020] 如上所述,本发明的结晶性玻璃组合物,结晶化前的流动性优异,并且具有在结晶性玻璃组合物一定程度流动的阶段析出MgO系结晶的性质,因此,在粘接时的操作性和粘接后的耐热性两方面优异。

[0021] 其中,本发明中,“结晶性玻璃组合物”表示具有当进行热处理时会从玻璃基体(glass matrix)中析出结晶的性质的玻璃组合物。

[0022] “热处理”是指在结晶化温度以上充分进行结晶化,是指至少在800℃以上并且10分钟以上的条件下进行热处理。

[0023] “析出作为主结晶的MgO系结晶”是指析出的结晶中MgO系结晶最多。

[0024] “实质上不含”是指不积极作为原料使用,不排除作为不可避免的杂质混入的水平。客观来说,表示含量不足0.1摩尔%。

[0025] 第二,本发明的结晶性玻璃组合物,优选含有0.1~30%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0026]  $\text{La}_2\text{O}_3$ 特别是提高流动性的效果大。因此,通过积极含有 $\text{La}_2\text{O}_3$ ,容易得到显示高的流动性的结晶性玻璃组合物。

[0027] 第三,本发明的结晶性玻璃组合物,优选作为组成,以摩尔%计, $\text{R}_2\text{O}$ ( $\text{R}$ 表示 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 或 $\text{K}$ ) $\leq 5\%$ ,并且 $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 5\%$ 。

[0028] 结晶性玻璃组合物中,碱金属氧化物和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 具有提高流动性的效果,但是存在长时间暴露在高温中容易挥发的问题。因此,这些成分的含量要限制在如上所述的范围,能够抑制由玻璃成分的挥发引起的发电特定的劣化。

[0029] 第四,本发明的结晶性玻璃组合物,优选 $\text{MgO}$ 系结晶为 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。

[0030] 第五,本发明的结晶性玻璃组合物,优选作为玻璃组成,以摩尔%计,含有 $30\% \sim 50\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 、 $10 \sim 45\%$ 的 $\text{MgO}$ 、 $5 \sim 40\%$ 的 $\text{BaO}$ 和 $0 \sim 15\%$ 的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。

[0031] 通过具有上述组成,能够容易析出 $\text{MgO}$ 系结晶。

[0032] 第六,本发明的结晶性玻璃组合物,还优选作为玻璃组成,以摩尔%计,含有 $0 \sim 20\%$ 的 $\text{CaO}$ 、 $0 \sim 10\%$ 的 $\text{SrO}$ 、 $0 \sim 15\%$ 的 $\text{ZnO}$ 、 $0 \sim 6\%$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0 \sim 3\%$ 的 $\text{ZrO}_2$ 和 $0 \sim 3\%$ 的 $\text{SnO}_2$ 。

[0033] 第七,本发明的结晶性玻璃组合物,优选在热处理后, $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 时的热膨胀系数为 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。

[0034] 第八,本发明的结晶性玻璃组合物,优选为粉末状。

[0035] 根据该结构,容易作为粘接材料使用。

[0036] 第九,本发明涉及粘接材料,其特征在于,其是使用上述任一个结晶性玻璃组合物而得到的。

[0037] 第十,本发明的粘接材料,优选用于粘接燃料电池的构成部件。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的结晶性玻璃组合物,显示适于粘接的流动性和热处理后高的热膨胀系数。另外,由于在热处理后,耐热性高,所以即使长时间暴露在高温下气体成分也难以挥发。因此,本发明的结晶性玻璃组合物,适于粘接、包覆高膨胀的金属、陶瓷等,特别适合作为SOFC等燃料电池中的构成部件的粘接材料。

## 附图说明

[0040] 图1为表示SOFC的基本结构的说明图。

## 具体实施方式

[0041] 本发明的结晶性玻璃组合物的特征在于,通过热处理而析出作为主结晶的 $\text{MgO}$ 系结晶。作为 $\text{MgO}$ 系结晶没有特别限定,例如,可以列举 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。热处理后(结晶化后)的玻璃组合物中 $\text{MgO}$ 系结晶含量优选在50质量%以上、70质量%以上、特别优选在90质量%以上。热处理后的玻璃组合物中 $\text{MgO}$ 系结晶的含量过少时,通过长时间暴露,粘接部位熔融,粘接部位的气密性、粘接性容易下降。另外,热膨胀系数变低,在用于粘接热膨胀系数高的金属、陶瓷等构成的部件的情况下,容易产生开裂等不良情况。

[0042] 本发明的结晶性玻璃组合物,为了提高流动性,作为玻璃组成,以摩尔%计,含有

0.1~30%的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Yb}_2\text{O}_3$ 。这些成分的含量过少时,难以得到提高流动性的效果,另一方面,过多时,在熔融中或部件粘接时容易产生失透,流动性容易降低。此外,结晶性降低,结晶的析出不充分,耐热性容易降低。 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Yb}_2\text{O}_3$ 的含量优选范围为1~27%,更优选为3~24%。其中, $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 的各成分的含量优选范围分别为0.1~30%、1~27%、3~24%。其中, $\text{La}_2\text{O}_3$ 提高流动性的效果大,因此通过积极地含有 $\text{La}_2\text{O}_3$ 能够容易得到显示高的流动性的结晶性玻璃组合物。

[0043] 本发明的结晶性玻璃组合物,为了容易析出 $\text{MgO}$ 系结晶,作为玻璃组成,以摩尔%计,优选含有30%~50%的 $\text{SiO}_2$ 、10~45%的 $\text{MgO}$ 、5~40%的 $\text{BaO}$ 和0~15%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。各成分这样限定的详细理由如下说明。

[0044]  $\text{SiO}_2$ 使得玻璃化容易,并且为提高耐水性和耐热性的成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量优选为30~50%、31~49%、特别优选为31~45%。 $\text{SiO}_2$ 的含量过少时,存在难以玻璃化的情况。另一方面, $\text{SiO}_2$ 的含量过多时,有即使进行热处理也难以析出结晶的情况。此外,熔融温度上升,有难以熔融的趋势。

[0045]  $\text{MgO}$ 为 $\text{MgO}$ 系结晶的必要构成成分, $\text{MgO}$ 的含量优选为10~45%、10~44%、特别优选为15~43%。 $\text{MgO}$ 的含量过少时,即使进行热处理,也不能充分析出 $\text{MgO}$ 系结晶,存在耐热性容易降低的情况。此外,热膨胀系数容易降低。另一方面, $\text{MgO}$ 含量过多时,有玻璃化范围变窄的趋势,存在难以得到均质的玻璃的情况。

[0046]  $\text{BaO}$ 为用于扩大玻璃化范围、抑制熔融中、粘接时的失透并且得到适于粘接的流动性的成分。 $\text{BaO}$ 的含量优选为5~40%、6~38%、特别优选为8~35%。 $\text{BaO}$ 的含量过少时,熔融中、粘接时容易产生失透,存在难以得到适于粘接的流动性的情况。另一方面, $\text{BaO}$ 含量过多时,结晶性降低, $\text{MgO}$ 系结晶的析出不充分,存在耐热性容易降低的情况。此外,热膨胀系数容易降低。

[0047]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 为用于提高流动性的成分,其含量优选为0~15%、0~13%、特别优选为0.1~11%。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量过多时,有时由于没有作为结晶析出的剩余的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分会引起耐水性和耐热性降低,或者在高温下 $\text{B}_2\text{O}_3$ 容易挥发。

[0048] 此外,在含有 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的情况下, $\text{MgO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 以摩尔比计,优选为2.0以上、2.1以上、特别优选为2.3以上。通过这样设定,容易析出 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 结晶,长时间在高温下使用,也能够抑制 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的挥发,容易得到高的耐热性。

[0049] 本发明的结晶性玻璃组合物,在上述成分的基础上,作为玻璃组成,以摩尔%计,还含有0~20%的 $\text{CaO}$ 、0~10%的 $\text{SrO}$ 、0~15%的 $\text{ZnO}$ 、0~6%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%的 $\text{ZrO}_2$ 和0~3%的 $\text{SnO}_2$ 。这样限定玻璃组成的理由如下说明。

[0050]  $\text{CaO}$ 为用于提高热膨胀系数的成分,其含量优选为0~20%、0~18%、特别优选为0.1~16%。 $\text{CaO}$ 的含量过多时, $\text{MgO}$ 系结晶的析出量变少,存在耐热性下降的趋势。

[0051]  $\text{SrO}$ 为用于提高热膨胀系数的成分,其含量优选为0~10%、0~5%、特别优选为0.1~4%。 $\text{SrO}$ 的含量过多时,热膨胀系数降低,容易析出 $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ 结晶,存在难以得到具有高膨胀特性的结晶性玻璃的情况。

[0052]  $\text{ZnO}$ 为用于使玻璃化变得容易、并且降低软化点使得能够低温粘接的成分。 $\text{ZnO}$ 的含量优选为0~15%、0~13%、特别优选为0.1~11%。 $\text{ZnO}$ 的含量过多时,存在耐热性容易降低的情况。

[0053]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为用于调节粘性的成分,其含量优选为0~6%、0~5.5%、特别优选为0.1~5%。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量过多时,容易析出热膨胀系数低的 $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ 结晶,存在难以得到具有高膨胀特性的结晶性玻璃的情况。

[0054]  $\text{ZrO}_2$ 为用于提高耐水性的成分,其含量优选为0~3%、0~2.5%、特别优选为0~2%。 $\text{ZrO}_2$ 的含量过多时,熔融中或粘接时容易产生失透,存在难以得到适于粘接的流动性的情况。

[0055]  $\text{SnO}_2$ 为用于提高耐水性的成分,其含量优选为0~3%、0~2.5%、特别优选为0.1~2%。 $\text{SnO}_2$ 的含量过多时,熔融中或粘接时容易产生失透,存在难以得到适于粘接的流动性的情况。

[0056] 此外, $\text{R}_2\text{O}$ (R表示Li、Na或K)和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 在高温下容易挥发,还容易使电绝缘性降低。因此,在用于粘接燃料电池的构成部件的情况下,有可能降低发电特性。因此, $\text{R}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量分别优选在5%以下、3%以下,特别优选在1%以下,最好实质上不含有。其中,“实质上不含有”是指不刻意在玻璃中添加这些成分,不是指甚至连不可避免的杂质都完全排除。客观来说,包括杂质在内的这些成分的含量分别不足0.1%。

[0057] 本发明的结晶性玻璃组合物在热处理后的30~700℃时的热膨胀系数优选为 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上, $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、特别优选为 $110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。热膨胀系数过小时,与作为被粘接部件的金属、陶瓷等的热膨胀系数差大,容易产生裂缝等不良情况。另一方面,热膨胀系数的上限没有特别限定,现实中为 $160 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。

[0058] 此外,结晶性玻璃组合物的热处理后的热膨胀系数,例如在结晶性玻璃组合物为粉末状的情况下,将粉末状的结晶性玻璃组合物压制成型,之后进行热处理,制作结晶化玻璃块,使用该结晶化玻璃块能够测定。

[0059] 本发明的结晶性玻璃组合物的形态没有特别限定,如果为粉末状,则作为粘接材料容易使用。这种情况下,粉末状的结晶性玻璃组合物(以下,称为“结晶性玻璃粉末”)的粒径( $d_{50}$ )优选为2~20 $\mu\text{m}$ 左右。结晶性玻璃粉末的粒径过小,存在难以操作的情况。另一方面,结晶性玻璃粉末的粒径过大时,烧制后在粘接层会残留气孔,存在粘接强度变差的趋势。

[0060] 为了调节流动性或热膨胀系数,结晶性玻璃粉末中可以添加磷酸镁( $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )或氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等填料粉末。粘接材料中填料粉末的含量,相对于100质量份的结晶性玻璃粉末,优选为0.1~10质量份、特别优选为1~8质量份。填料粉末的含量过少时,有时难以得到上述效果。另一方面,填料粉末的含量过多时,有流动性的降低过大的趋势。其中,填料粉末的粒径( $d_{50}$ )优选使用0.2~20 $\mu\text{m}$ 左右的粒径。填料粉末的粒径过小的情况下,烧制时填料粉末侵入结晶性玻璃粉末,有时难以得到调节热膨胀系数的效果。另一方面,填料粉末的粒径过大的情况下,存在流动性的降低过大的趋势。

[0061] 接着,说明本发明的结晶性玻璃组合物作为粘接材料使用的方法的一例。

[0062] 首先,将制备为具有上述组成的玻璃原料,在例如140~1500℃熔融0.5~2小时。接着,将熔融玻璃成型为膜状等,之后通过粉碎和分级,得到结晶性玻璃粉末。

[0063] 根据需要,在上述结晶性玻璃粉末中添加各种填料粉末,添加有机溶剂、树脂、增塑剂、分散剂等,通过混炼,得到膏状物。

[0064] 有机溶剂为用于将结晶性玻璃粉末膏状物化的材料,例如,可以单独或者混合使

用萘品醇、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酯、二氢萘品醇等。有机溶剂的含量通常为10~40质量%左右。

[0065] 树脂为提高干燥后的膜强度以及赋予柔软性的成分,其含量通常在0.1~20质量%左右。树脂可以使用热塑性树脂,具体来说为聚甲基丙烯酸丁酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、乙基纤维素等。这些能够单独使用也可以混合使用。

[0066] 增塑剂为控制干燥速度并且给干燥膜赋予柔软性的成分,其含量通常在0~10质量%左右。作为增塑剂,能够使用邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二丁酯等,这些可以单独使用或者混合使用。

[0067] 作为分散剂,能够使用离子类或非离子类的分散剂。作为离子类可以使用羧酸或者二羧酸类等聚羧酸类、胺类等,作为非离子类可以使用聚酯缩合型或多元醇醚型。分散剂的含量通常为0~5质量%左右。

[0068] 在金属、陶瓷构成的第一部件的粘接部位涂覆上述膏状物使其干燥。另外,使金属、陶瓷构成的第二部件与膏状物干燥膜接触的状态下固定,在800~900℃进行热处理。通过该热处理,结晶性玻璃粉末软化流动,使第一部件和第二部件固定附着。此时,结晶的析出在结晶性玻璃粉末流动后发生。

[0069] 此外,本发明的结晶性玻璃组合物,除了粘接以外,还能够以覆盖或者填充等的目的使用。此外,也能够以膏状物以外的形态使用,具体来说以粉末、生片或片剂(例如结晶性玻璃粉末的压制成型体)等的形态使用。例如,可以举出在金属、陶瓷构成的圆筒内,填充引线和本发明的结晶性玻璃粉末进行热处理,进行气密密封的方法。此外,也可以将生片或片剂载置在金属、陶瓷构成的部件上,进行热处理而包覆。

[0070] 实施例

[0071] 以下,基于实施例说明本发明的结晶性玻璃组合物。

[0072] 表1和表2表示本发明的实施例(试样No.1~9)和比较例(试样No.10~12)。

[0073] [表1]



[0074]

|                                | No.1  | No.2  | No.3  | No.4  | No.5  | No.6  |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 玻璃组成(摩尔%)                      |       |       |       |       |       |       |
| SiO <sub>2</sub>               | 36    | 36    | 36    | 36    | 38    | 36    |
| MgO                            | 28    | 23    | 28    | 28    | 29    | 28    |
| BaO                            | 14    | 12    | 12    | 12    | 13    | 14    |
| CaO                            | —     | 2     | —     | —     | —     | —     |
| SrO                            | —     | —     | 2     | —     | —     | —     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10    | 10    | 10    | 10    | 11    | 10    |
| ZnO                            | 5     | 5     | 5     | —     | —     | 5     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2     | 2     | 2     | —     | —     | 2     |
| ZrO <sub>2</sub>               | —     | —     | —     | 2     | —     | —     |
| SnO <sub>2</sub>               | —     | —     | —     | —     | 2     | —     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8     | 10    | —     | —     | —     | —     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | —     | —     | 5     | 12    | —     | —     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | —     | —     | —     | —     | 7     | —     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | —     | —     | —     | —     | —     | 8     |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 耐失透性                           | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 热膨胀系数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)   | 128   | 123   | 122   | 114   | 114   | 120   |
| 玻璃化转变温度 (℃)                    | 656   | 668   | 649   | 660   | 701   | 667   |
| 软化点 (℃)                        | 765   | 808   | 776   | 810   | 831   | 813   |
| 流动性                            | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 析出结晶                           | A,B,C | A,B,C | A,B,C | A,B,C | A,B,C | A,B,C |
| 结晶化温度 (℃)                      | 872   | 898   | 881   | 930   | 920   | 917   |
| 结晶熔点 (℃)                       | >1000 | >1000 | >1000 | >1000 | >1000 | >1000 |

[0075] [表2]

|                                | No.7  | No.8  | No.9  | No.10 | No.11 | No.12 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 玻璃组成(摩尔%)                      |       |       |       |       |       |       |
| SiO <sub>2</sub>               | 39    | 40    | 31    | 35    | 32    | 41    |
| MgO                            | 20    | 20    | 12    | 15    | 18    | 28    |
| BaO                            | 14    | 20    | 30    | 10    | 10    | 22    |
| CaO                            | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| SrO                            | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10    | 10    | 5     | 5     | 7     | 7     |
| ZnO                            | 5     | —     | —     | —     | —     | —     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2     | 2     | —     | —     | —     | 2     |
| ZrO <sub>2</sub>               | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| SnO <sub>2</sub>               | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —     | —     | 11    | 35    | —     | —     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | —     | —     | 11    | —     | 33    | —     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 10    | —     | —     | —     | —     | —     |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —     | 8     | —     | —     | —     | —     |
| 耐失透性                           | ○     | ○     | ○     | ×     | ○     | ○     |
| 热膨胀系数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)   | 138   | 136   | 121   | —     | 93    | 127   |
| 玻璃化转变温度 (℃)                    | 672   | 668   | 661   | 705   | 703   | 666   |
| 软化点 (℃)                        | 807   | 800   | 789   | 830   | 832   | 768   |
| 流动性                            | ○     | ○     | ○     | ×     | ○     | ×     |
| 析出结晶                           | A,B,C | A,B,C | A,B,C | —     | 未析出   | A,B,C |
| 结晶化温度 (℃)                      | 887   | 890   | 875   | 855   | —     | 823   |
| 结晶熔点 (℃)                       | >1000 | >1000 | >1000 | >1000 | —     | >1000 |

[0077] 各试样如下制备。

[0078] 将调制为表中组成的玻璃原料在1400~1500℃熔融约1小时,之后,将熔融玻璃投入一对冷却辊之间,成型为膜状。使用球磨机粉碎所得到的膜状成型物,进行分级,得到粒径(d<sub>50</sub>)约10μm的结晶性玻璃粉末。

[0079] 接着,对各试样,通过下述方法测定或评价成型时的耐失透性、热膨胀系数、玻璃化转变温度、软化点、流动性、析出结晶种类、结晶化温度和结晶熔点。结果示于表1。

[0080] 耐失透性,通过显微镜(50倍)观察上述膜状成型物,没有确认到失透物的评价为“○”,确认到的评价为“×”。

[0081] 热膨胀系数如下测定。首先将各试样压制成型,以结晶化温度+10℃的温度为基准,在850~1000℃进行15分钟热处理,之后研磨加工为直径4mm、长度20mm的圆柱状。接着,使用得到的圆柱状的试样,基于JIS R3102,测定30~700℃的温度范围的热膨胀系数。

[0082] 玻璃化转变温度、软化点、结晶化温度和结晶熔点通过常量型差示热分析仪进行测定。具体来说,对于各玻璃粉末试样测定直到1050℃得到的曲线中,将第一拐点的值作为玻璃化转变温度,将第四拐点的值作为软化点,将放热峰的值作为结晶化温度,将在较结晶化温度更高温一侧得到的吸热峰的值作为结晶熔点。此外,结晶熔点越高,或者没有确认到结晶熔点,意味着即使在高温下结晶也稳定存在,能够判断为耐热性高。

[0083] 流动性如下评价。将相当于比重部分(1cm<sup>3</sup>)的玻璃粉末投入直径20mm的模具中进行压制成型,制作按钮状的成形体。通过得到的成形体在SUS430板上在850~1000℃保持15分钟,进行热处理。热处理后的成形体的直径为17mm以上评价为“○”,不足17mm评价为“×”。

[0084] 析出结晶种类,在进行XRD测定得到的衍射线图谱中,通过与JCPDS卡片的对比进行鉴定。作为此时鉴定的析出结晶种类,在表中2MgO·2SiO<sub>2</sub>表示为“A”,BaO·2MgO·2SiO<sub>2</sub>表示为“B”,2MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示为“C”。

[0085] 从表中可知,本发明的实施例的No.1~9的试样,成型时没有确认到失透物,而且流动性优异。此外,作为主结晶析出MgO系结晶,具有 $114\sim 138\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的高的热膨胀系数。

[0086] 另一方面,作为比较例的试样No.10,容易失透且难以玻璃化,流动性也差。另外,试样No.11即使实施热处理也没有析出结晶,热膨胀系数为 $93\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 很低。试样No.12的流动性差。

[0087] 工业上的可利用性

[0088] 本发明的结晶性玻璃组合物,适合作为SUS或Fe等金属、铁素体或氧化锆等高膨胀陶瓷的粘接材料。此外,适合作为用于气密密封制作SOFC时使用的支撑体基板、电解质或者电极等的粘接材料。

[0089] 符号说明

[0090] 1 电解质

[0091] 2 阳极

[0092] 3 阴极

[0093] 4 第一支撑体基板

[0094] 4a 燃料通道

[0095] 5 第二支撑体基板

[0096] 5a 空气通道

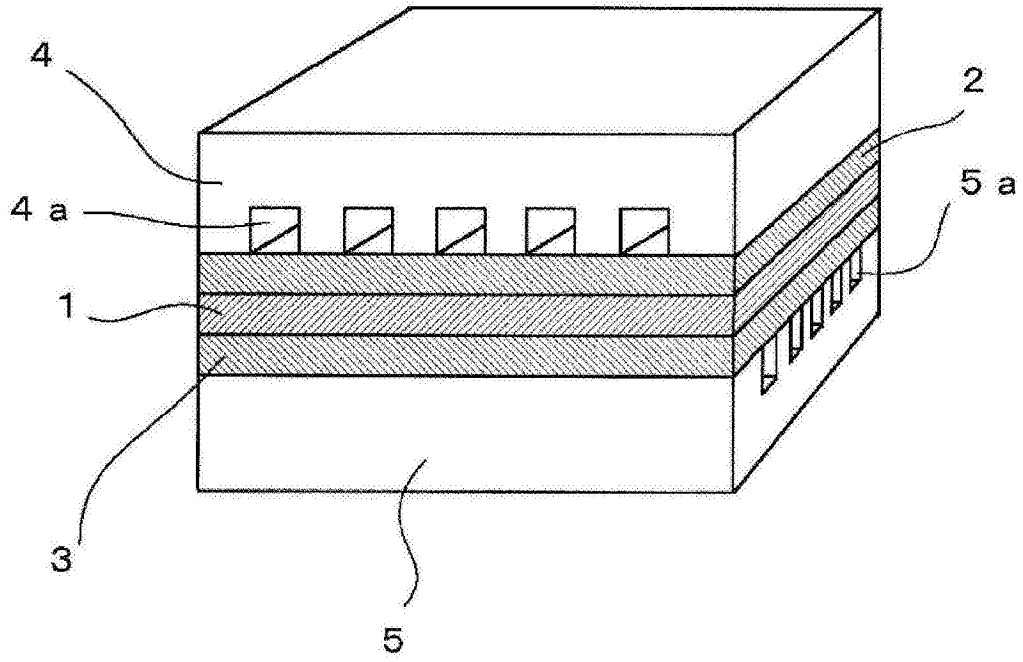


图1