

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6709502号
(P6709502)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(51) Int. Cl.		F I	
C03C	8/24	(2006.01)	C O 3 C 8/24
C03C	8/04	(2006.01)	C O 3 C 8/04
C03C	10/04	(2006.01)	C O 3 C 10/04
C03C	3/095	(2006.01)	C O 3 C 3/095

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-116785 (P2016-116785)	(73) 特許権者	000232243
(22) 出願日	平成28年6月13日 (2016.6.13)		日本電気硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2017-178762 (P2017-178762A)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(72) 発明者	高山 佳久
審査請求日	令和1年5月8日 (2019.5.8)		滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
(31) 優先権主張番号	特願2016-63227 (P2016-63227)		気硝子株式会社内
(32) 優先日	平成28年3月28日 (2016.3.28)	審査官	有田 恭子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性ガラス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モル%で、 $SiO_2 + CaO$ 57超~80%、 $MgO + BaO$ 7~19%、 ZnO 10超~18%、 La_2O_3 2~15%を含有し、熱処理により $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の結晶を析出することを特徴とする結晶性ガラス組成物。

【請求項2】

R_2O (Rはアルカリ金属を示す)及び P_2O_5 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。

【請求項3】

熱処理により $MgO \cdot SiO_2$ 、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ 及び $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ から選択される少なくとも一種の結晶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】

30~950の温度範囲における熱膨張係数が $85 \times 10^{-7} /$ 以上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】

軟化点と結晶化温度の差が85以上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。

【請求項6】

SiO_2 40~70%、 MgO 5~40%、 BaO 5~40%、 ZnO 10超

10

20

～ 18%、CaO 3～30%、La₂O₃ 2～15%からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。

【請求項7】

接着用であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。

【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。

10

【背景技術】

【0002】

近年、燃料電池(Fuel Cell)はエネルギー効率が高く、CO₂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。中でも固体酸化物形燃料電池(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、

20

【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)CrO₃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。さらに燃料ガスの通り道(燃料チャンネル4a)が形成され、アノード2と接する第一の支持基板4と、空気の通り道(空気チャンネル5a)が形成され、カソード3と接する第二の支持基板5とがセルの上下に固着されている。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。

30

【0004】

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(H₂)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(O₂)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】

40

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。

【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600～9

50

50 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。

【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-SiO₂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SiO₂-B₂O₃-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】

10

【0008】

【特許文献1】国際公開第2009/017173号公報

【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、600~800 程度といった高温動作環境下

20

【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、熱処理後に高い熱膨張係数を有し、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消できることを見出した。

【0012】

30

即ち、本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、SiO₂+CaO 57超~80%、MgO+BaO 0超~40%、ZnO 10超~40%、La₂O₃ 0超~15%を含有することを特徴とする。ここで、「SiO₂+CaO」はSiO₂及びCaOの各含有量の含量を意味し、「MgO+BaO」はMgO及びBaOの各含有量の含量を意味する。

【0013】

本発明の結晶性ガラス組成物において、SiO₂及びCaOは流動性を向上させる成分であり、これらの含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。また、熱処理時の析出する高膨張結晶成分であるMgO、BaO、ZnO及びLa₂O₃の含有量を上記の通り規制することで、熱処理後の接着箇所が高い熱膨張係数を有し、耐熱性も良好となる。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。

40

【0014】

なお、「結晶性」とは、熱処理するとガラスマトリクス中から結晶を析出する性質を意味する。また、「熱処理」とは、800 以上の温度で10分間以上の条件で熱処理することを意味する。

【0015】

本発明の結晶性ガラス組成物は、R₂O(Rはアルカリ金属を示す)及びP₂O₅を実質的に含有しないことが好ましい。R₂O及びP₂O₅は熱処理により揮発しやすく、SOF 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。

50

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。

【0016】

本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理により $MgO \cdot SiO_2$ 、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ 及び $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から選択される少なくとも一種の結晶を析出することが好ましい。当該構成により、接着箇所の高膨張化及び耐熱性向上を図ることが可能となり、金属やセラミックといった高膨張材料同士の接着または被覆の用途に好適となる。

10

【0017】

本発明の結晶性ガラス組成物は、30～950の温度範囲における熱膨張係数が 85×10^{-7} / 以上であることが好ましい。

【0018】

本発明の結晶性ガラス組成物は、軟化点と結晶化温度の差が85以上であることが好ましい。軟化点と結晶化温度の差が大きいと流動する前に結晶化が始まりにくくなるため、接着に適した流動性を得やすくなる。

【0019】

本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 40～70%、 MgO 5～40%、 BaO 5～40%、 ZnO 10超～40%、 CaO 3～30%、 La_2O_3 0超～15%を含有することが好ましい。

20

【0020】

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】

【0021】

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、熱処理後に高い熱膨張係数を有し、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】

30

【0022】

【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】

【0023】

本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、 $SiO_2 + CaO$ 57超～80%、 $MgO + BaO$ 0超～40%、 ZnO 10超～40%、 La_2O_3 0超～15%を含有する。ガラス組成を上記のように限定した理由を以下に示す。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。

【0024】

SiO_2 及び CaO は流動性を向上させるための成分である。 $SiO_2 + CaO$ の含有量は57超～80%であり、57.1～78%、特に57.2～76%であることが好ましい。 $SiO_2 + CaO$ 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、 $SiO_2 + CaO$ の含有量が多すぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなる、溶融温度が高くなり溶融が困難になる、あるいは溶融中に失透しやすくなるといった不具合が発生しやすくなる。

40

【0025】

なお SiO_2 及び CaO の含有量の好ましい範囲は以下の通りである。

【0026】

SiO_2 は熱処理することで高膨張結晶を析出させるための成分であり、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40～70%、4

50

1 ~ 69%、特に41 ~ 65%であることが好ましい。SiO₂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、SiO₂の含有量が多すぎると、熱処理しても結晶が析出しにくくなる。また溶融性が低下しやすくなる。

【0027】

CaOの含有量は3 ~ 30%、3 ~ 29%、特に3 ~ 28%であることが好ましい。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、溶融中に失透しやすくなる。

【0028】

MgO及びBaOは熱処理することで高膨張結晶を析出させるための成分である。MgO + BaOの含有量は0超 ~ 40%であり、1 ~ 39%、2 ~ 38%、3 ~ 37%、5 ~ 37%、特に7 ~ 37%であることが好ましい。MgO + 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、MgO + 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、軟化点と結晶化温度の差が小さくなり、流動性が低下しやすくなる。

【0029】

なお、MgOの含有量は5 ~ 40%、5 ~ 39%、特に6 ~ 38%であることが好ましい。また、BaOの含有量は5 ~ 40%、5 ~ 39%、特に6 ~ 38%であることが好ましい。

【0030】

ZnOは熱処理することで高膨張結晶を析出させるための成分である。ZnOの含有量は10超 ~ 40%であり、10.2 ~ 38%、10.5 ~ 36%、特に10.5 ~ 34%であることが好ましい。ZnO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、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。また、軟化点と結晶化温度の差が小さくなり、流動性が低下しやすくなる。

【0031】

La₂O₃は熱処理することで高膨張結晶を析出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。La₂O₃の含有量は0超 ~ 15%であり、0.5 ~ 14%、特に1 ~ 13%であることが好ましい。La₂O₃の含有量が少なすぎると、上記効果が得にくくなる。一方、La₂O₃の含有量が多すぎると、溶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にくくなる。

【0032】

本発明の結晶性ガラス組成物は、上記以外の成分としてTiO₂、ZrO₂、SnO₂、WO₃等をそれぞれ2%まで添加しても差し支えない。ただし、R₂O (Rはアルカリ金属を示す)及びP₂O₅は、熱処理により揮発しやすく、SOF 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ため、実質的に含有しないことが好ましい。

【0033】

以上のような組成を有する本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理により高膨張結晶を析出する。高膨張結晶としては、MgO・SiO₂、BaO・2MgO・2SiO₂、2SiO₂・2ZnO・BaO及びLa₂O₃・2SiO₂から選択される少なくとも一種が挙げられる。熱処理後の結晶性ガラス組成物の熱膨張係数は、 $85 \times 10^{-7} /$ 以上、 $86 \times 10^{-7} /$ 以上、 $87 \times 10^{-7} /$ 以上、特に $88 \times 10^{-7} /$ 以上であることが好ましい。なお、本発明の結晶ガラスは、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いため、長期に亘って耐熱性を維持することができる。

【0034】

本発明の結晶性ガラス組成物は、軟化点と結晶化温度の差が85以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましく、95以上であることがさらに好ましい。軟化点と結晶化温度の差が小さいと流動する前に結晶化が始まり、流動性が低下する。

10

20

30

40

50

【0035】

本発明の結晶性ガラス組成物は、流動性の調整のために、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 μm 程度のものを使用することが好ましい。

【0036】

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。

10

【0037】

まず、上記組成を有するように調合した原料粉末を約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 (d_{50}) は2~20 μm 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。

【0038】

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

20

の他、可塑剤、分散剤等を含有する。

【0039】

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。

【0040】

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

30

アクリレート、ポリビニルブチラール、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。

【0041】

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。

【0042】

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。

40

【0043】

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に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。

50

【 0 0 4 4 】

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ス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被覆することもできる。

【実施例】

【 0 0 4 5 】

以下、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。

【 0 0 4 6 】

表 1 及び 2 は、本発明の実施例（試料 No. 1 ~ 9）および比較例（試料 No. 10 ~ 11）を示している。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
ガラス組成（モル％）						
SiO ₂	55	50	55	55	53	50
MgO	8	8	8	8	13	13
BaO	9	9	9	9	6	6
ZnO	18	18	13	18	18	18
CaO	5	10	10	8	5	8
La ₂ O ₃	5	5	5	2	5	5
SiO ₂ +CaO	60	60	65	63	58	58
MgO+BaO	17	17	17	17	19	19
熱膨張係数 （×10 ⁻⁷ /°C）	112	96	88	102	114	99
軟化点（°C）	846	835	851	839	847	839
結晶化温度（°C）	978	947	987	948	937	947
結晶化温度-軟化点（°C）	132	112	136	109	90	108
流動性	◎	◎	◎	○	○	◎
析出結晶	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D
結晶融点（°C）	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

【 0 0 4 8 】

10

20

30

【表 2】

	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
ガラス組成 (モル%)					
SiO ₂	53	55	53	38	60
MgO	13	8	10	15	3
BaO	6	9	6	18	4
ZnO	16	16	18	15	4
CaO	7	7	8	10	21
La ₂ O ₃	5	5	5	4	8

SiO ₂ +CaO	60	62	61	48	81
MgO+BaO	19	17	16	33	7
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)	109	100	105	113	56
軟化点 (°C)	849	848	848	829	831
結晶化温度 (°C)	944	991	977	839	—
結晶化温度-軟化点 (°C)	95	143	129	10	—
流動性	○	◎	◎	×	◎
析出結晶	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D	A, B, C, D	析出せず
結晶融点 (°C)	>1000	>1000	>1000	>1000	—

10

20

【0049】

各試料は次のようにして作製した。

【0050】

表中の各組成になるように調合した原料を1400～1600 で約1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、さらに分級することにより、粒度(d50)が約10μmの試料(結晶性ガラス組成物粉末)を得た。

30

【0051】

得られた試料について、熱膨張係数、軟化点、流動性、析出結晶、結晶化温度、結晶融点を以下の方法で測定または評価した。結果を表1及び2に示す。

【0052】

熱膨張係数は、各試料をプレス成形し、1000 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、30～950 の温度範囲における値を求めた。

【0053】

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、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することを意味し、耐熱性が高いと判断することができる。

40

【0054】

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850～1050 にて15分間焼成した。焼成後の成形体の流動径が18mm以上であるものを「○」、16～18mm未満のものを「◎」、16mm未満のものを「×」として評価した。

【0055】

50

析出結晶は、各試料につきXRD(X線回折)測定を行い、JCPDSカードとの対比にて同定した。同定された析出結晶種として、 $MgO \cdot SiO_2$ を「A」、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ を「B」、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ を「C」、 $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ を「D」として表中に示した。

【0056】

表から明らかのように、本発明の実施例であるNo. 1~9の試料は、軟化点と結晶化温度の差が90以上と大きく、焼成時の流動性に優れていた。また熱処理により高膨張結晶が析出したため、熱膨張係数が $88 \sim 114 \times 10^{-7} /$ と高かった。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わかる。一方、比較例であるNo. 10の試料は、軟化点と結晶化温度の差が10と小さく、焼成時の流動性に劣っていた。またNo. 11の試料は熱処理により高膨張結晶が析出しなかったため、熱膨張係数が $56 \times 10^{-7} /$ と低く、耐熱性にも劣ると考えられる。

10

【産業上の利用可能性】

【0057】

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基板や、電極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。

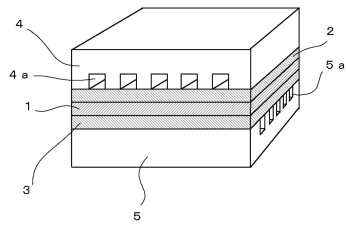
20

【符号の説明】

【0058】

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

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2015/046195(WO, A1)
特開2014-156377(JP, A)
特開2013-241323(JP, A)
特開平05-097472(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00-14/00
INTERGLAD