

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-503095

(P2013-503095A)

(43) 公表日 平成25年1月31日(2013.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 8/24 (2006.01)</b>	C03C 8/24	4G015
<b>C03C 8/04 (2006.01)</b>	C03C 8/04	4G062
<b>C03C 3/093 (2006.01)</b>	C03C 3/093	
<b>C03C 3/095 (2006.01)</b>	C03C 3/095	
<b>C03C 3/112 (2006.01)</b>	C03C 3/112	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-525925 (P2012-525925)  
 (86) (22) 出願日 平成22年8月25日 (2010. 8. 25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成24年4月23日 (2012. 4. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/005194  
 (87) 国際公開番号 W02011/023372  
 (87) 国際公開日 平成23年3月3日 (2011. 3. 3)  
 (31) 優先権主張番号 102009038812.5  
 (32) 優先日 平成21年8月31日 (2009. 8. 31)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 502099418  
 ティッセンクルップ ウーデ ゲゼルシャ  
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ  
 ング  
 ThyssenKrupp Uhde G  
 mbH  
 ドイツ連邦共和国 ドルトムント フリー  
 ドリヒ-ウーデ-シュトラ-セ 15  
 Friedrich-Uhde-Str  
 asse 15, D-44141 Dor  
 tmund, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温耐熱性失透性はんだガラス

## (57) 【要約】

本発明は、20乃至45mol%のBaO、40乃至60mol%のSiO<sub>2</sub>、0乃至30mol%のZnO、0乃至10mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0乃至5mol%のBaF<sub>2</sub>、0乃至2mol%のMgO、0乃至2mol%のCaO、0乃至2mol%のTiO<sub>2</sub>、及び0乃至10mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに0.5乃至4mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Y、La又は希土類金属) 及び/又は0.5乃至4mol%のZrO<sub>2</sub>を含有する高温耐熱性失透性はんだガラスを含む。また、本発明は、前記はんだガラスの使用を含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

高温下でガラスセラミックスを形成するためのはんだとして適したガラス混合物において、当該ガラス混合物は、

20乃至30mol%のBaO、

50乃至60mol%のSiO<sub>2</sub>、

10乃至25mol%のZnO、

0乃至3mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

0.5乃至3mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに

0.5乃至4mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Y、La又は希土類金属)及び/又は、

0.5乃至4mol%のZrO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とするガラス混合物。

10

## 【請求項2】

高温下でガラスセラミックスを形成するためのはんだとして適したガラス混合物において、当該ガラス混合物は、

30乃至40mol%のBaO、

40乃至50mol%のSiO<sub>2</sub>、

0乃至10mol%のZnO、

5乃至8mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

2乃至10mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに

0.5乃至4mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Y、La又は希土類金属)及び/又は、

0.5乃至4mol%のZrO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とするガラス混合物。

20

## 【請求項3】

高温下でガラスセラミックスを形成するためのはんだとして適したガラス混合物において、当該ガラス混合物は、

34乃至44mol%のBaO、

40乃至50mol%のSiO<sub>2</sub>、

5乃至8mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

1乃至5mol%のBaF<sub>2</sub>、

0乃至2mol%のMgO、

0乃至2mol%のCaO、

0乃至2mol%のTiO<sub>2</sub>、

5乃至10mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに

0.5乃至4mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Y、La又は希土類金属)及び/又は、

0.5乃至4mol%のZrO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とするガラス混合物。

30

## 【請求項4】

高温下でガラスセラミックスを形成するためのはんだとして適したガラス混合物において、当該ガラス混合物は、

35乃至40mol%のBaO、

40乃至48mol%のSiO<sub>2</sub>、

4乃至6mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

0乃至2mol%のMgO、

0乃至2mol%のCaO、

0乃至2mol%のTiO<sub>2</sub>、

4乃至6mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに

1乃至3mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Y、La又は希土類金属)及び/又は、

1乃至3mol%のZrO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とするガラス混合物。

40

50

## 【請求項 5】

高温下でガラスセラミックスを形成するためのはんだとして適したガラス混合物において、当該ガラス混合物は、

22乃至28mol%のBaO、

45乃至55mol%のSiO<sub>2</sub>、

15乃至19mol%のZnO、

0乃至2mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

0乃至2mol%のMgO、

0乃至2mol%のCaO、

0乃至2mol%のTiO<sub>2</sub>、

0乃至2mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、並びに

0.5乃至2mol%のM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Y、La又は希土類金属)及び/又は、

0.5乃至2mol%のZrO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とするガラス混合物。

10

## 【請求項 6】

1つの高温金属材料と1つのセラミックスとから成る合成物が、上記請求項のいずれか1項によるガラス混合物を用いてガラスセラミックスとガス密閉状態で結合しており、高温下で実行される接合プロセスにおいて結晶化されることを特徴とする合成物であるか、あるいは、

少なくとも2つのセラミックス/金属の複合材から成る合成物が、上記請求項のいずれか1項によるガラス混合物を用いてガラスセラミックスとガス密閉状態で結合しており、高温下で実行される接合プロセスにおいて結晶化されることを特徴とする合成物であるか、

20

のいずれかであることを特徴とする合成物。

## 【請求項 7】

請求項6に記載された合成物において、金属とセラミックスが互いに結合されていることを特徴とする合成物。

## 【請求項 8】

請求項7に記載された合成物において、高温ニッケル系金属材料及び酸化物セラミックスが互いに結合されていることを特徴とする合成物。

30

## 【請求項 9】

請求項8に記載された合成物において、酸化物セラミックスが、ペロブスカイトに類似の構造、又はブラウンミレライト(Brownmillerite)構造、又はアウリビリウス(Aurivillius)構造を具備していることを特徴とする合成物。

## 【請求項 10】

請求項8に記載された合成物において、セラミックスが、安定化された立方晶又は正方晶の酸化ジルコニウム構造を具備していることを特徴とする合成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、請求項1に記載の特定の組成を有し、封着用はんだガラスとして使用することができる高温耐熱性失透性はんだガラスに関する。

## 【0002】

本発明には、高温で実施される封着作業中に失透し、高い熱膨張係数を有する結晶相の析出を引き起こすガラスの使用を伴う。

## 【0003】

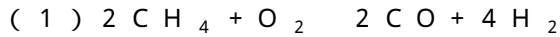
はんだガラス及び失透性はんだガラスは、現在、例えば、異なる組成の2つの金属若しくは合金、又は異なる組成若しくは構造の2つのセラミックス、又は金属及びセラミックスと一緒に接合される結合を生じさせるために使用されることが多い。接合される材料の

50

1つ又は両方は、金属/セラミックス複合材料で構成されている場合もある。

【0004】

酸素輸送セラミック膜は、特に高温プロセスで使用される。酸素輸送セラミック膜は、例えば、酸素を回収するための極低温空気分離に替わる対費用効果の高い代替品であり、以下の反応によるメタン等の炭化水素の部分的酸化による合成ガスの生産中に使用される：



【0005】

例えば、他の応用は、例えばドイツ特許出願公開第102005006571A1号に記載の含酸素空気の回収、炭化水素又は炭化水素誘導体の酸化的脱水素化、 $C_2+$ へのメタンの酸化カップリング、並びに水及び亜酸化窒素の分解である。

10

【0006】

セラミック膜は、チューブとして使用されることが多く、それらは、モジュールに組み込まれていることが多い。5mm未満の直径を有するセラミック中空ファイバーは、チューブの特別な形態である。そのようなモジュールは、化学的に及び熱的に耐性であると共に、同時に気密封着を保証するべきである。チューブ又は中空ファイバー膜は、ポッティング化合物又は結合材料としても知られているキャスト化合物中にそれらを埋込む又はポッティングすることによりモジュールに組み込むことができる。

【0007】

セラミック膜材料自体と同じか又は類似のセラミック材料は、最適な適合性を示すため、この目的に好適な材料であると考えられる。しかしながら、そのような層は、セラミック中空ファイバー膜自体を不可逆的に変化させずに気密的に焼結封着することができないという問題がある。セラミック材料をポッティング化合物として使用して、そのようなモジュールを生成する方法は、例えば、欧州特許出願第0941759A1号に記載されている。

20

【0008】

国際公開公報第2006089616号には、少なくとも2つの異なるキャスト化合物を含有する少なくとも3つの層からなるポッティングが記載されている。2つの外側層は、セラミック材料で形成されていてもよく、中間の層は、ガラスで形成されていてもよい。このポッティング法の欠点は、酸化ジルコニウム又は酸化鉄等のその酸化物のため、ガラスが非常に反応性の成分であり、セラミック材料の酸化的成分を破壊するということである。

30

【0009】

従って、セラミックチューブ、中空ファイバー、又は毛細管膜を有する化学的に及び熱的に耐性なモジュールの設計には、ポッティング材料の改良が必要である。

【0010】

通常は、より低温で融解するガラスは、より高温で融解するガラスよりも高い熱膨張係数を有する。従って、はんだガラスが、より高温(例えば、800)で金属結合の封着接合に使用される場合、例えば、800を超える融解温度を有し、同時に $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ を超える熱膨張係数を有するガラスは存在しない。そのような場合、はんだガラスでは、機械的に及び熱的に安定した封着接合を生成することはできないが、失透性はんだガラスでは生成することができる。

40

【0011】

失透性はんだガラスを生成するためには、まず好適な組成のガラスを融解し、その後失透させずに室温に冷却し、その後1乃至200 $\mu m$ の典型的な粒径を達成するために微粉砕する。その後、ガラス粉末は、接合しようとする工作物の1つ又は両方に塗布される。この場合、水性又は非水性溶媒、油、又はポリマー溶液等の多くの添加剤を使用することができる。しかしながら、接合しようとする工作物の1つ又は両方にセラミック薄膜を塗布することも可能である。

【0012】

50

その後、更なるステップにおいて、接合しようとする工作物は、はんだガラスと共に適温に加熱される。従って、ガラス微粒子は、一緒に焼結し、接合しようとする2つの工作物と結合する。しかしながら、高温に達するまで、工作物を合体させないことも可能である。焼結は、ガラスの粘性合着により生じるはずである。ガラス微粒子が、おおむね一緒に焼結して、接合しようとする工作物と結合すると、失透が生じるはずである。しかしながら、失透プロセスは、はんだガラスの化学的組成に依存して、使用されている実際の接合温度を超えた温度又はその温度未満の温度で、温度変化により誘導することもできる。接合プロセスの完了時には、工作物は、しっかりと一緒に結合されている。

#### 【0013】

幅広く様々な組成を有するガラスセラミック材料が、従来技術の水準にあると見なされている。例えば、 $BaO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系に由来するガラスセラミックは、高温燃料電池スタックの接合に使用されている。高温耐熱性に加えて、この材料は、以下の要求を満たす必要がある。接合材料は、非常に安定的である必要があり、電気的絶縁特性を有するべきであり、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2O$ 、及び $CH_4$ 等のガスと反応してはならない。加えて、接合材料は、燃料電池スタックの金属表面と良好に結合するべきである (Schwicker T.ら、Mat. - wiss. u. Werkstofftech. 33巻、363 - 366頁、2002年)。

10

#### 【0014】

また、固形金属形態へのセラミック膜の埋込み又はポッティングに使用するのに特に好適なガラスセラミックは、特別な要件を満たす必要がある。900 までの温度耐性及び気密封着の他に、使用されるガラスセラミックは、ペロプスカイト構造、ブラウンミレライト (Brownmillerite) 構造、又はアウリビリウス (Aurivillius) 構造を有する酸化物セラミックに対して化学的に不活性でなければならず、及び/又は高温金属材料に対しても化学的に不活性でなければならない。これにより、上記で言及した材料破壊の問題が克服される。

20

#### 【0015】

更に、ガラスセラミックは、酸化物セラミックの熱膨張係数と等しいか又は類似の熱膨張係数、及び/又は高温金属材料の熱膨張係数と等しいか又は類似の熱膨張係数を有してなければならない。

#### 【0016】

金属は、主に  $10 \times 10^{-6}$  乃至  $16 \times 10^{-6} K^{-1}$  の線形熱膨張係数を有する。膨張係数が、はんだ材料の膨張係数と一致しない場合、温度変化に際してストレスが生じ、最終的には結合の破壊に結び付くだろう。一般的に、1乃至  $2 \times 10^{-6} K^{-1}$  未満の線形熱膨張係数の違いは、許容することができる。接合しようとする工作物が、異なる熱膨張係数を有する場合、失透性はんだガラスの膨張係数は、好ましくはその中間であるべきである。

30

#### 【0017】

はんだガラスの焼結及び失透は、時間及び温度に関して、必ずしも別々なプロセス又は別々にすることができるプロセスであるとは限らない。むしろ、はんだガラスの焼結及び失透は、通常は同時に生じ、焼結速度は温度と共に増加する。同じことは、ガラスの失透速度にも当てはまる。従って、各々の具体的な接合問題の場合には、焼結プロセスが失透よりも非常に迅速に生じる時間及び温度の範囲が、見出されるべきである。従って、失透性封着用はんだガラスは、妥当な(高い)膨張係数を有し、失透が生じる前にそれぞれの適用条件下で焼結することができ、また使用温度で十分に熱安定性であり、つまり融解してはならない。

40

#### 【0018】

高い熱膨張を示し、酸化物ガラスから析出させることができる酸化物結晶相は、主にアルカリ土類シリケート (earth alkali silicate) である。文献には、G. Oelschlegel, Glas technische Berichte 44巻 (1971年) 194 - 201頁の  $BaSi_2O_5$  及び  $Ba_3Si_5O_{13}$  相、並

50

びに G. Oelschlegel, Glastechnische Berichte 47 巻 (1974 年) 24 - 41 頁の  $Ba_2Si_3O_8$  相に関する定量的記述が見出され、それらの線形熱膨張係数に関する定量的記述も見出される。文献には、また  $10 \times 10^{-6}$  を超える熱膨張係数を有する他のアルカリ土類酸化物 ( $SrO$ 、 $CaO$ ) を有するガラスセラミックスに関する記述も、例えば、Lahl, J. Mater. Sci. 35 巻 (2000 年) 3089、3096 頁に見出される。所望の結晶相及び高熱膨張係数に加えて、これらガラスセラミックスは、他の相も含む。これらは、他の組成物の結晶相又はガラス相であってもよく、ほとんどの場合、それらは、非常により低い熱膨張係数を有する。その理由は、例えば、組成が  $50 BaO : 50 SiO_2$  のガラスは、粉末の場合、失透があまりにも速すぎて、気密的に焼結させることができないという事実にある。この場合、失透プロセスがあまりにも直ぐに始まり、焼結を妨げることになる。

10

## 【0019】

失透プロセスは、酸化ホウ素又は酸化アルミニウム等の比較的少量の添加剤により減速させることができる。しかしながら、これも、熱膨張係数の低減を伴う。

## 【0020】

これら成分は、存在する場合、他のガラス組成物の失透を支援することも知られている。例えば、文献には、 $ZrO_2$  が核形成物質として作用することが非常に多く見出される；Maier, cfi Ber. DKG 65 巻 (1988 年) 208 頁、Zdaniewski, J. Am. Ceram. Soc. 58 巻 (1975 年) 16 頁、Zdaniewski, J. Mater. Sci. 8 巻 (1973 年) 192 頁。 $MgO / Al_2O_3 / SiO_2$  系では、体積核生成は、 $ZrO_2$  を添加せずには誘導することさえできない；Amistara, J. Non-Cryst. Solids 192 / 193 巻 (1995 年) 529 頁。この場合、表面失透が、 $ZrO_2$  (又は  $TiO_2$ ) の非存在下で観察される。この場合、体積核生成速度は、数%  $ZrO_2$  を添加することにより、数桁増加する。

20

## 【0021】

本発明は、上記の特性の全てを示し、現行技術水準のガラスセラミックスに伴う上記の問題を回避する失透性はんだガラスを開発するという目的を有する。

## 【0022】

これは、20 乃至 45 mol% の  $BaO$ 、40 乃至 60 mol% の  $SiO_2$ 、0 乃至 30 mol% の  $ZnO$ 、0 乃至 10 mol% の  $Al_2O_3$ 、0 乃至 5 mol% の  $BaF_2$ 、0 乃至 2 mol% の  $MgO$ 、0 乃至 2 mol% の  $CaO$ 、0 乃至 2 mol% の  $TiO_2$ 、及び 0 乃至 10 mol% の  $B_2O_3$ 、並びに 0.5 乃至 4 mol% の  $M_2O_3$  ( $M = Y$ 、 $La$  又は希土類金属) 及び / 又は 0.5 乃至 4 mol% の  $ZrO_2$  を含有する高温耐熱性失透性はんだガラスを使用することにより達成される。当業者に知られている他の融剤を、 $BaF_2$  の代りに使用することもできる。

30

## 【0023】

本発明によると、当技術分野で公知の添加剤を、他の添加剤、主に  $La_2O_3$  及び / 又は  $ZrO_2$  と混合することができる。驚くべきことに、 $ZrO_2$ 、 $La_2O_3$ 、又は希土類の少量添加でさえ、非常に効果的である。しかしながら、添加剤  $La_2O_3$  又は  $ZrO_2$  は、 $B_2O_3$  又は  $Al_2O_3$  が同時に存在しない場合でも失透を抑制し、従って失透性はんだガラスの使用を可能にする。

40

## 【0024】

高温耐熱性失透性はんだガラスは、好ましくは、35 乃至 45 mol% の  $BaO$ 、40 乃至 50 mol% の  $SiO_2$ 、5 乃至 8 mol% の  $Al_2O_3$ 、0 乃至 2 mol% の  $MgO$ 、0 乃至 2 mol% の  $CaO$ 、0 乃至 2 mol% の  $TiO_2$ 、及び 5 乃至 10 mol% の  $B_2O_3$ 、並びに 0.5 乃至 4 mol% の  $M_2O_3$  ( $M = Y$ 、 $La$  又は希土類金属) 及び / 又は 0.5 乃至 4 mol% の  $ZrO_2$  を含有する。

## 【0025】

高温耐熱性失透性はんだガラスの更に有利な組成は、20 乃至 30 mol% の  $BaO$ 、50 乃至 60 mol% の  $SiO_2$ 、10 乃至 25 mol% の  $ZnO$ 、0 乃至 3 mol% の

50

$Al_2O_3$ 、及び0.5乃至3mol%の $B_2O_3$ 、並びに0.5乃至4mol%の $M_2O_3$  ( $M = Y, La$ 又は希土類金属)及び/又は0.5乃至4mol%の $ZrO_2$ である。

【0026】

更に、30乃至40mol%の $BaO$ 、40乃至50mol%の $SiO_2$ 、0乃至10mol%の $ZnO$ 、5乃至8mol%の $Al_2O_3$ 、及び2乃至10mol%の $B_2O_3$ 、並びに0.5乃至4mol%の $M_2O_3$  ( $M = Y, La$ 又は希土類金属)及び/又は0.5乃至4mol%の $ZrO_2$ で構成される高温耐熱性失透性はんだガラスが特許請求される。

【0027】

高温耐熱性失透性はんだガラスは、好ましくは、34乃至44mol%の $BaO$ 、40乃至50mol%の $SiO_2$ 、5乃至8mol%の $Al_2O_3$ 、0乃至5mol%の $BaF_2$ 、0乃至2mol%の $MgO$ 、0乃至2mol%の $CaO$ 、0乃至2mol%の $TiO_2$ 、及び5乃至10mol%の $B_2O_3$ 、並びに0.5乃至4mol%の $M_2O_3$  ( $M = Y, La$ 又は希土類金属)及び/又は0.5乃至4mol%の $ZrO_2$ で構成される。

【0028】

高温耐熱性失透性はんだガラスは、随意に、35乃至40mol%の $BaO$ 、40乃至48mol%の $SiO_2$ 、0乃至2mol%の $MgO$ 、0乃至2mol%の $CaO$ 、0乃至2mol%の $TiO_2$ 、及び4乃至6mol%の $B_2O_3$ 、並びに4乃至6mol%の $Al_2O_3$ 、1乃至3mol%の $M_2O_3$  ( $M = Y, La$ 又は希土類金属)及び/又は1乃至3mol%の $ZrO_2$ を含有する。

【0029】

高温耐熱性失透性はんだガラスの特に有利な組成は、22乃至28mol%の $BaO$ 、45乃至55mol%の $SiO_2$ 、15乃至19mol%の $ZnO$ 、0乃至2mol%の $Al_2O_3$ 、0乃至2mol%の $MgO$ 、0乃至2mol%の $CaO$ 、0乃至2mol%の $TiO_2$ 、及び0乃至2mol%の $B_2O_3$ 、並びに0.5乃至2mol%の $M_2O_3$  ( $M = Y, La$ 又は希土類金属)及び/又は0.5乃至2mol%の $ZrO_2$ である。

【0030】

1乃至200 $\mu m$ の粒径を有する融解され微粉碎されたガラスから失透性はんだガラスを生成することが有利であり、好ましくは、これらは、10乃至150 $\mu m$ の粒径を有する融解され微粉碎されたガラスから生成され、特に有利には30乃至125 $\mu m$ の粒径を有する融解され微粉碎されたガラスから生成され、規則性は、粒径が微細であればあるほど、失透はより迅速であるということである。

【0031】

高温耐熱性失透性はんだガラスは、高温金属材料及びセラミックス又はセラミック/金属複合材料を接合するための気密封着用はんだガラスとして有利に使用される。好ましくは、金属及びセラミックスは、このプロセス中で一緒に接合される。高温ニッケル系金属材料及び酸化物セラミックスが、特に有利であり、酸化物セラミックスは、有利にはペロブスカイト構造、又はブラウンミレライト(Brownmillerite)構造、又はアウリビリウス(Aurivillius)構造を有し、セラミックスは、好ましくは安定化された立方晶又は正方晶の酸化ジルコニウム構造を有する。

【0032】

本発明は、以下の実施例を使用して下記に記述されている。

【実施例1】

【0033】

圧力勾配で空気を分離するのに好適なセラミック中空ファイバー(混合電子/酸素イオン導体)を、高温ニッケル/鉄系合金に接合する。接合しようとする材料は両方とも、25乃至850の温度範囲で14乃至15 $\times 10^{-6} K^{-1}$ の線形熱膨張係数を有する。

金属を貫通する2mm厚の穴を穿孔する。円錐形の窪みを生成し、その円錐先端に2mm穿孔穴を配置させるように、直径が8mmのドリルを使用して金属の同じ場所をおよ

10

20

30

40

50

そ 4 mm の深さに穿孔する。ここで、直径が 1.8 mm のセラミック中空ファイバーをこの穿孔穴に挿入する。15 ZnO : 25 BaO : 1 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 ZrO<sub>2</sub> : 1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 57 SiO<sub>2</sub> で構成される 0.3 g のガラス粉末を、円錐形の窪みに入れる。

この場合、ふるい分けにより得られた 50 乃至 80 μm の粒度画分を使用する。

その後、金属、中空ファイバー、及びガラスの構築物を炉に入れ、900 の温度に加熱する。加熱速度は、5 K / 分である。最終温度を 1 時間維持し、その後炉を冷却する。気密封着接合が得られる。結合は、最大 900 の温度で使用することができる。

【実施例 2】

【0034】

実施例 1 に記載の特性を有するセラミック中空ファイバー及び高温合金と一緒に接合する。 10

深さ 4 mm 及び直径 10 mm の円筒状の穴を金属に穿孔する。その後、各々が 1.5 mm の直径を有する合計 7 つの穴を、この穿孔穴の底部に穿孔する。直径が 1.3 mm の中空ファイバー膜を、これら穴に挿入する。

30 乃至 125 μm の粒度分画を有し、36.25 BaO : 7.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2 ZrO<sub>2</sub> : 2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3 BaF<sub>2</sub> : 44.25 SiO<sub>2</sub> で構成されるガラスを使用して、封着接合を生成する。これから、2% ポリビニルアルコール水溶液を使用して流し込み得るスラリーを生成し、それを円筒状の穴に充填する。

乾燥した後、600 までは 1 K / 分の加熱速度で、及びより高温では 5 K / 分の加熱速度で、構築物を 950 の温度に到達させる。 20

【実施例 3】

【0035】

実施例 1 に記載の特性を有するセラミック中空ファイバー及び高温合金と一緒に接合する。

中空ファイバー束を、ポリマー鑄型 (φ = 25 mm) に挿入する。

エタノール、ポリビニルブチラール、及びヒドロキシプロピルセルロースに基づくセラミック非水性スラリーを、ふるい分けにより生成された 30 乃至 50 μm の粒度画分を使用して、41.75 BaO : 7.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 ZrO<sub>2</sub> : 1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 42.25 SiO<sub>2</sub> で構成されるガラスから生成する。

スラリーをポリマー鑄型に流し込む。その後、それを乾燥し、固形物を鑄型から取り出し、920 の炉で焼結する。焼結後、固体物は 22 mm の直径を有する。 30

その後、固形焼結物を、穴 (φ = 16 mm) を有する金属板に、中空ファイバー、金属板の内側縁部、及びガラス質結晶性固形物 (φ = 22 mm) がおよそ 3 mm 重なるように配置する。

その後、第 2 の温度処理ステップで、この構築物を 980 に加熱し、この温度で 1 時間放置する。

【実施例 4】

【0036】

薄膜技術により生成された平板セラミック膜 (厚さ 1 mm) を、高温合金に接合する。材料は両方とも、25 乃至 850 の温度範囲で 14 乃至 15 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> の線形熱膨張係数を有する。 40

この場合、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、フタル酸オクチル、界面活性剤、及びポリエチレングリコールを添加したエタノール/プロパノールに基づく流し込み得るスラリーを、19 ZnO : 25 BaO : 1 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2 ZrO<sub>2</sub> : 2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 51 SiO<sub>2</sub> で構成されるガラスから生成する。ドクタープレート法を使用してセラミック薄膜を生成するために、これを使用する。CO<sub>2</sub> レーザーを使用して、この薄膜から輪郭を切り出す。その後、これら薄膜を金属板に配置し、引き続き平板セラミック膜を適用する。

この構築物を 950 で焼結し、この温度を 1 時間維持する。加熱速度は、650 の温度までは 1 K / 分であり、その後は 5 K / 分である。 50



## 【実施例 5】

## 【0037】

高温合金（線形熱膨張係数： $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）を、安定化された正方晶の酸化ジルコニウムセラミックスでできている、薄膜技術により生成された平板膜（厚さ  $200 \mu\text{m}$ 、線形熱膨張係数： $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）に接合する。

この場合、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、フタル酸オクチルを添加したエタノール/プロパノールに基づくペーストを、 $35 \text{ BaO} : 3 \text{ B}_2\text{O}_3 : 2 \text{ ZrO}_2 : 2 \text{ La}_2\text{O}_3 : 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 51 \text{ SiO}_2$  で構成されるガラスから生成する。このペーストは、50体積%のガラスを含有しており、酸化ジルコニウムセラミックス及び高温合金間の封着接合を生成するために使用する。この構築物を  $950$  で焼結し、この温度を1時間維持し、その後  $880$  の温度に到達させ、その温度を更に5時間維持する。各々の場合、加熱速度は、 $2 \text{ K} / \text{分}$  である。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2010/005194
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C03C3/068 C04B37/02 C03C8/24 C03C10/04	C03C8/02 C03C8/04 C03C8/06
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 C04B		
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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/019813 A1 (YOSHII TETSURO [JP]) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraph [0047]; claim 1; example 11; table 1 -----	1,8-13
X	DATABASE WPI Week 198750 Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-350817 XP002620344, -& JP 62 252365 A (MURATA MFG CO LTD) 4 November 1987 (1987-11-04) * abstract; examples 5, 11 -----	1,4,8
A		5,6
X	US 6 348 427 B1 (HAMADA NORIAKI [JP] ET AL) 19 February 2002 (2002-02-19) claim 4; example 7; table 1 ----- -/--	1,2,8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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  25 February 2011		Date of mailing of the international search report  09/03/2011
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  Flügel, Alexander

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/005194

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 321 640 A (ZEISS STIFTUNG [DE]) 5 August 1998 (1998-08-05) example 1; table 2 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 198005 Thomson Scientific, London, GB; AN 1980-08297C XP002620345, -& JP 54 159428 A (HOYA GLASS WORKS LTD) 17 December 1979 (1979-12-17) * abstract; example 4 -----	1
A	A. FLÜGEL ET AL.: "Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass", J. ELECTROCHEM. SOC., vol. 154, no. 6, 2007, pages B601-B608, XP008132559, DOI: 10.1149/1.2728291 * abstract; examples 18, 38; table I -----	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/005194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006019813 A1	26-01-2006	JP 2006056769 A	02-03-2006
JP 62252365 A	04-11-1987	JP 1944291 C JP 6076255 B	23-06-1995 28-09-1994
US 6348427 B1	19-02-2002	NONE	
GB 2321640 A	05-08-1998	CN 1197042 A DE 19703391 C1 FR 2760234 A1 JP 3148175 B2 JP 10212133 A	28-10-1998 26-02-1998 04-09-1998 19-03-2001 11-08-1998
JP 54159428 A	17-12-1979	JP 1180903 C JP 58014376 B	09-12-1983 18-03-1983

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005194

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C03C3/068 C04B37/02 C03C8/02 C03C8/04 C03C8/06 C03C8/24 C03C10/04		
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
X	US 2006/019813 A1 (YOSHII TETSURO [JP]) 26. Januar 2006 (2006-01-26) Absatz [0047]; Anspruch 1; Beispiel 11; Tabelle 1 -----	1,8-13
X	DATABASE WPI Week 198750 Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-350817 XP002620344, -& JP 62 252365 A (MURATA MFG CO LTD) 4. November 1987 (1987-11-04) * Zusammenfassung; Beispiele 5, 11 -----	1,4,8
A	US 6 348 427 B1 (HAMADA NORIAKI [JP] ET AL) 19. Februar 2002 (2002-02-19) Anspruch 4; Beispiel 7; Tabelle 1 -----	5,6
X	US 6 348 427 B1 (HAMADA NORIAKI [JP] ET AL) 19. Februar 2002 (2002-02-19) Anspruch 4; Beispiel 7; Tabelle 1 -----	1,2,8
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
25. Februar 2011	09/03/2011	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Flügel, Alexander	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/005194
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 321 640 A (ZEISS STIFTUNG [DE]) 5. August 1998 (1998-08-05) Beispiel 1; Tabelle 2 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 198005 Thomson Scientific, London, GB; AN 1980-08297C XP002620345, -& JP 54 159428 A (HOYA GLASS WORKS LTD) 17. Dezember 1979 (1979-12-17) * Zusammenfassung; Beispiel 4 -----	1
A	A. FLÜGEL ET AL.: "Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass", J. ELECTROCHEM. SOC., Bd. 154, Nr. 6, 2007, Seiten B601-B608, XP008132559, DOI: 10.1149/1.2728291 * Zusammenfassung; Beispiele 18, 38; Tabelle I -----	1-13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006019813 A1	26-01-2006	JP 2006056769 A	02-03-2006
JP 62252365 A	04-11-1987	JP 1944291 C JP 6076255 B	23-06-1995 28-09-1994
US 6348427 B1	19-02-2002	KEINE	
GB 2321640 A	05-08-1998	CN 1197042 A DE 19703391 C1 FR 2760234 A1 JP 3148175 B2 JP 10212133 A	28-10-1998 26-02-1998 04-09-1998 19-03-2001 11-08-1998
JP 54159428 A	17-12-1979	JP 1180903 C JP 58014376 B	09-12-1983 18-03-1983

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 3 C 3/115 (2006.01)	C 0 3 C 3/115	
C 0 3 C 3/118 (2006.01)	C 0 3 C 3/118	
C 0 3 B 32/02 (2006.01)	C 0 3 B 32/02	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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

(71) 出願人 512048893  
 ボルジッヒ プロセス ヒート エクスチェンジャー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンク  
 テル ハフツング  
 Borsig Process Heat Exchanger GmbH  
 ドイツ連邦共和国 ベルリン 13507, エーゲルスシュトラッセ 21

(74) 代理人 110001302  
 特許業務法人北青山インターナショナル

(72) 発明者 シーラマイスター, シュテツフェン  
 ドイツ連邦共和国 ミュルハイム アンデアルール 45472, コルムブスシュトラッセ  
 39

(72) 発明者 ランガンケ, ベルント  
 ドイツ連邦共和国 ホルトヴィツケーデ 59439, ルールオルタルヴェーク 14

(72) 発明者 シーステル, トーマス  
 ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト 70565, ダーヴィンシュトラッセ 8ベー

(72) 発明者 ホーティング, ビョルン  
 ドイツ連邦共和国 ベルリン 13465, ベネティクティーナーシュトラッセ 85

Fターム(参考) 4G015 EA02

4G062	AA08	AA11	BB01	CC10	DA05	DA06	DB01	DB02	DB03	DC02
	DC03	DD01	DE01	DE02	DE03	DE04	DF01	EA01	EB01	EC01
	ED01	ED02	ED03	EE01	EE02	EE03	EF01	EG04	EG05	FA01
	FB01	FB02	FB03	FC02	FC03	FD01	FE01	FF01	FG01	FH01
	FJ01	FJ02	FJ03	FK01	FK02	FK03	FL01	FL02	FL03	GA01
	GA10	GB01	GC01	GD01	GE01	GE02	GE03	HH01	HH03	HH05
	HH07	HH09	HH11	HH13	HH15	HH17	HH20	JJ01	JJ03	JJ05
	JJ07	JJ10	KK01	KK02	KK03	KK04	KK05	KK06	KK07	KK08
	KK10	MM08	MM11	NN32	NN33	NN34	PP14	QQ06		