

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5787928号
(P5787928)

(45) 発行日 平成27年9月30日(2015.9.30)

(24) 登録日 平成27年8月7日(2015.8.7)

(51) Int.Cl.	F 1
C03C 8/24 (2006.01)	C03C 8/24
C03C 10/04 (2006.01)	C03C 10/04
C03C 10/02 (2006.01)	C03C 10/02
C03C 3/064 (2006.01)	C03C 3/064
C03C 3/068 (2006.01)	C03C 3/068

請求項の数 17 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-84772 (P2013-84772)
(22) 出願日	平成25年4月15日(2013.4.15)
(65) 公開番号	特開2013-220990 (P2013-220990A)
(43) 公開日	平成25年10月28日(2013.10.28)
審査請求日	平成25年12月17日(2013.12.17)
(31) 優先権主張番号	10 2012 206 266.1
(32) 優先日	平成24年4月17日(2012.4.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	504299782 ショット アクチエンゲゼルシャフト S c h o t t A G ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10 H a t t e n b e r g s t r . 1 0 , D - 5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y
(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(74) 代理人	100098483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100156812 弁理士 篠 良一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バリウムおよびストロンチウム不含のガラス質もしくはガラスセラミックの接合材料ならびにそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱膨張率 $(20-750)$ が $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上であり、かつせいぜい不純物を除いて BaO および SrO および ZnO を含まず、かつ(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO ₂	3 4 ~ 6 0
B ₂ O ₃	4 ~ 1 4
Al ₂ O ₃	0 ~ 1 3
CaO	1 5 ~ 4 5
MgO	0 ~ 3 0
La ₂ O ₃	0 ~ 1 0
Y ₂ O ₃	0 ~ 1 0
TiO ₂	0 ~ 1 0
ZrO ₂	0 ~ 1 0
SnO ₂	0 ~ 1 0
HfO ₂	0 ~ 1 0
R ₂ O ₃	0 ~ 1 0

10

を含有し、その際、R₂O₃は、Ga₂O₃、In₂O₃、Dy₂O₃およびYb₂O₃からなる群から選択される酸化物である、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

20

S i O ₂	3 4 ~ 5 0	
B ₂ O ₃	4 ~ 1 4	
A l ₂ O ₃	2 ~ 1 3	
C a O	1 7 ~ 4 5	
M g O	0 ~ < 1 0	
L a ₂ O ₃	0 ~ 1 0	
Y ₂ O ₃	0 ~ 1 0	
T i O ₂	0 ~ 1 0	
Z r O ₂	0 ~ 1 0	
S n O ₂	0 ~ 1 0	10
H f O ₂	0 ~ 1 0	
R ₂ O ₃	0 ~ 1 0	

を含有する前記接合材料。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

S i O ₂	<u>3 4</u> ~ 6 0	
B ₂ O ₃	<u>4</u> ~ 1 0	
A l ₂ O ₃	0 ~ 2	
C a O	1 5 ~ 4 0	
M g O	0 ~ 3 0	20
L a ₂ O ₃	0 ~ 1 0	
Y ₂ O ₃	0 ~ 1 0	
T i O ₂	0 ~ 1 0	
Z r O ₂	0 ~ 1 0	
S n O ₂	0 ~ 1 0	
H f O ₂	0 ~ 1 0	
R ₂ O ₃	0 ~ 1 0	

を含有する前記接合材料。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

Y₂O₃ > 0 ~ 1 0

を含む前記接合材料。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の接合材料であって、N a₂O および / または K₂O および / または L i₂O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

N a₂O + K₂O + L i₂O < 1

である前記接合材料。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の接合材料であって、C s₂O および / または R b₂O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

C s₂O + R b₂O < 5

である前記接合材料。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の接合材料であって、その結晶相が、C a S i O₃ および / または C a M g S i₂O₆ および / または M g S i O₃ および / または Y A l O₃ を含む前記接合材料。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の接合材料を含む接合連結部。

【請求項 9】

燃料電池または電解セルまたはセンサおよび／またはアクチュエータにおける連結接合部の製造のための、または焼結体および／または焼結シートの製造のための、または他のガラスおよび／またはガラスセラミックスにおける骨材としての、請求項1から7までのいずれか1項に記載の接合材料の使用。

【請求項10】

ガラス質またはガラスセラミックの接合材料を含む接合連結部であって、前記接合連結部が、

- 少なくとも1つがクロム含有鋼および／またはクロム合金で構成される、少なくとも2つの金属製部材の間の接合連結部であって、前記の少なくとも2つの金属製部材が、前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料によって接合される接合連結部。 10

- 少なくとも1つがスカンジウム安定化酸化ジルコニウム(ScSZ)から構成される、少なくとも2つのセラミック製部材の間の接合連結部であって、前記の少なくとも2つのセラミック製部材が、前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料によって接合される接合連結部。

- クロム含有鋼および／またはクロム合金で構成される、少なくとも1つの金属製部材と、少なくとも1つのセラミック製部材の間の接合連結部であって、前記の少なくとも1つの金属製部材および前記少なくとも1つのセラミック製部材が、前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料によって接合される接合連結部、および／または

- 少なくとも1つの金属製部材と、スカンジウム安定化酸化ジルコニウム(ScSZ)から構成される少なくとも1つのセラミック製部材との間の接合連結部であって、前記少なくとも1つの金属製部材および前記少なくとも1つのセラミック製部材が、前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料によって接合される接合連結部であり、 20

前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料が、熱膨張率 $(20-750) 7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以上であり、かつせいぜい不純物を除いてBaOおよびSrOを含まず、かつ(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO ₂	34~60
B ₂ O ₃	0.1~14
Al ₂ O ₃	0~13
CaO	15~45
MgO	0~30
La ₂ O ₃	0~10
Y ₂ O ₃	0~10
TiO ₂	0~10
ZrO ₂	0~10
SnO ₂	0~10
HfO ₂	0~10
R ₂ O ₃	0~10

を含有し、その際、R₂O₃は、Ga₂O₃、In₂O₃、Dy₂O₃およびYb₂O₃からなる群から選択される酸化物である、前記ガラス質またはガラスセラミックの接合材料を含む接合連結部。 40

【請求項11】

請求項10に記載の接合連結部であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO ₂	34~50
B ₂ O ₃	4~14
Al ₂ O ₃	2~13
CaO	17~45
MgO	0~<10
La ₂ O ₃	0~10
Y ₂ O ₃	0~10
TiO ₂	0~10

10

20

30

40

50

ZrO₂ 0 ~ 10
 SnO₂ 0 ~ 10
 HfO₂ 0 ~ 10
 R₂O₃ 0 ~ 10

を含有する前記接合連結部。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に記載の接合連結部であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO₂ 34 ~ 60
 B₂O₃ 0 ~ 10
 Al₂O₃ 0 ~ 2
 CaO 15 ~ 40
 MgO 0 ~ 30
 La₂O₃ 0 ~ 10
 Y₂O₃ 0 ~ 10
 TiO₂ 0 ~ 10
 ZrO₂ 0 ~ 10
 SnO₂ 0 ~ 10
 HfO₂ 0 ~ 10
 R₂O₃ 0 ~ 10

を含有する前記接合連結部。

10

を含有する前記接合連結部。

20

【請求項 1 3】

請求項 1 0 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の接合連結部であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

Y₂O₃ > 0 ~ 10

を含む前記接合連結部。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の接合連結部であって、Na₂O および / または K₂O および / または Li₂O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

Na₂O + K₂O + Li₂O < 1

である前記接合連結部。

30

【請求項 1 5】

請求項 1 0 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の接合連結部であって、Cs₂O および / または Rb₂O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

Cs₂O + Rb₂O < 5

である前記接合連結部。

【請求項 1 6】

請求項 1 0 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の接合連結部であって、その結晶相が、CaSiO₃ および / または CaMgSi₂O₆ および / または MgSiO₃ および / または YAlO₃ を含む前記接合連結部。

【請求項 1 7】

請求項 1 0 から 1 6 までのいずれか 1 項に記載の接合連結部であって、クロム含有合金が CFY である、前記接合連結部。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリウムおよびストロンチウム不含の接合材料であって、シーリングのために適した、特に高温型燃料電池または電解セルにおけるシーリングのために適した接合材料ならびにそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

50

本発明の目的のためには、接合材料とは、ガラス材料から出発して、主に非晶質の形態で、部分晶質の形態で、かつ／または結晶質の形態で存在しうる材料を表す。従って、これらの材料は、本発明の目的のためには、ガラス質もしくはガラスセラミックの接合材料と呼ばれる。これらの接合材料は、ガラスはんだとして使用できるが、プレフォームなどの形態で使用することもできる。

【0003】

ガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、通常は、接合連結部の作製のために、特にガラスおよび／またはセラミック製部材を他の部材と、または金属製部材と、電気絶縁的に接合するために使用される。ガラスを基礎とする接合材料の開発においては、その組成は、しばしば、持続的に安定な接合連結部を得るために、接合材料の熱膨張率が、互いに接合される部材のそれにほぼ相当するように選択される。他の接合連結部、例えばプラスチック製接合連結部と比較すると、ガラスを基礎とする接合材料は、該材料がハーメチックシールを形成し、かつより高い温度に耐えうるという利点を有する。

【0004】

ガラスはんだの形態の接合材料は、一般にしばしば、ガラス粉末から作製され、該粉末は、接合作業（ろう付け作業としても知られる）において溶融され、接合される部材と一緒に熱の作用下で接合連結部をもたらす。その接合温度は、一般に、ガラスの球体温度（spherical temperature）にほぼ相当するように選択される。球体温度の測定は、当業者に公知の標準的測定方法であり、高温顕微鏡（hot-stage microscope）を使用して実施できる。ガラス粉末の形態の結晶化フリーのガラスを接合材料として溶融させ、再び冷却させて、固化させた場合に、前記ガラスは、同じ溶融温度で再び溶融しうる。非晶質状態にある接合材料からなる接合連結部の場合には、これは、長期にわたり接合連結部にかけられうる作業温度は、接合温度よりも高くてはならないことを意味する。実際のところ、多くの用途における作業温度は、接合温度よりも大きく下回る必要がある。それというのも、接合材料の粘度は、温度上昇とともに低下し、そして幾らかの流動性を有するガラスは、高温および／または高圧で該接合連結部から絞り出され、こうして該接合連結部は、その機能不足になりうるからである。この理由のため、高温用途のためのガラスを基礎とする接合材料は、通常は、後の作業温度よりも大きく上回る接合温度を有する必要がある。これは、ガラスを基礎とする非結晶化性の接合材料の場合に、すなわち接合作業の前には非晶質の接合材料として存在する材料の場合に可能であり、あるいは、少なくとも部分的に晶質の接合材料であって、その場合に基礎ガラス（base glass）が少なくとも部分的にあるいは完全に接合作業の間に結晶化する材料によって可能である。本発明の目的のためには、部分的にもしくは完全に結晶化された接合材料は、ガラスセラミックの接合材料またはガラスセラミックと呼ばれる。

【0005】

特に高い使用温度のためには、セラミック材料であって、その場合に少なくとも実質的に非晶質の基礎ガラスが少なくとも部分的にあるいは完全に接合作業の間に結晶化する材料は、しばしば接合材料として使用される。結晶性相またはセラミックスは、一般に、非晶質の基礎ガラスのそれとは大きく異なる、例えば熱膨張またはガラス転移温度の点で大きく異なる特性を有するので、非晶質のガラス相と結晶相とからなる系全体は、同様に、非晶質の基礎ガラス単独のそれとは異なる特性を有することがある。特に、溶融のために必要な温度は、ガラスセラミックの接合材料の場合には、非晶質の基礎ガラスについてのその温度よりも大きく上回ることがある。非晶質のガラスまたはガラスセラミックが接合作業の間に非晶質の基礎ガラスから形成されるかどうかは、好適な組成の基礎ガラスの場合には、まず接合作業の行われる様式に依存し、特に加熱曲線および冷却曲線に依存する。従って、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料という用語は、本発明の目的のためには、それが非晶質、部分晶質であり、かつ／または完全に結晶化するかに応じて、基礎ガラスと、また、該ガラスから使用後に形成される系の両者を包含する。

【0006】

高い溶融温度を有する接合材料の一つの使用分野は、例えば、自動車におけるエネルギー

10

20

30

40

50

一源としてまたは分散型エネルギー供給のために使用できる高温型燃料電池における接合連結部である。一つの重要な燃料電池のタイプは、例えば、約 1100 までの非常に高い作業温度を有しうる固体酸化物型燃料電池 (S O F C) である。該接合材料による接合連結部は、通常は、燃料電池スタックの製造のために、すなわち個々の複数の燃料電池を接合してスタックを形成するために使用される。かかる燃料電池は、既に公知であり、日々改良されている。特に、現在の燃料電池開発におけるトレンドは、一般により低い作業温度に向けられている。幾つかの燃料電池は、800 を下回るその作業温度を実現し、こうして、接合温度の低下が可能であり、また、接合作業の間の S O F C 部材に対するより低い熱ストレスのため望まれている。

【0007】

10

電解セルは、特に化学的エレメント (element) および / または化合物を製造するのに使用でき、かつ例えれば再生可能に生成されるエネルギーの蓄積および / または変換に役割を果たしうる固体酸化物型電解セル (S O E C) は、燃料電池と同様の構造を有する。これらは、同様に、本発明の接合材料の好ましい使用分野である。

【0008】

本願に記載される接合材料の更なる一つの使用分野は、高温にさらされる任意の部材、例えばセンサおよび / またはアクチュエータである。使用の例は、エネルギー生成ユニットの排ガス系統 (exhaust gas train) または燃焼室自体におけるものである。該エネルギー生成ユニットは、例えれば内燃機関、航空機タービン、ガスタービンなどであってよい。前記接合材料は、これらの場合においてしばしば、これらのセンサおよび / またはアクチュエータのハウジングにおいて、例えれば複数のハウジング部分同士を互いに接合するために、または該ハウジングを通る電線を実現するために使用される。これらの用途においては、800 を上回る、1000 さえも上回る作業温度をも、しばしば超過する。太陽光発電の分野での用途、例えれば太陽炉または特に危険な分野での、例えれば原子力発電所、核融合発電所などのブッシング (lead-through) のための用途も同様に考えられる。

20

【0009】

1000 を上回るより更に高い作業温度は、個々のセラミック製部材同士が接合される必要がある複数の部材の場合には必要とされる。

【0010】

30

ガラス質またはガラスセラミックの接合材料の考えられる作業温度と、またそれに関連する該材料の化学特性および熱膨張率は、意図した用途のための接合材料の適性をはかる重要な要件である。接合材料の化学特性、特に作業温度は、接合材料によって接合される材料と、同様にその周辺と適合性であるべきである。例えれば、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、しばしば、該材料が、燃料電池もしくは電解ユニットにおいて使用されまたは形成された材料および / または混合物、また更に反応生成物に長期に耐えうるほどの化学的な耐久性を有するべきである。

【0011】

ガラス質またはガラスセラミックの接合材料自体は、多くの刊行物から公知である。しかしながら、ほとんどが高温用途には適していない。

【0012】

40

特許文献 1 (D E 6 0 0 2 5 3 6 4 T 2) は、 $BaO - SrO - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ からなるガラスセラミック複合材料を記載している。少なくとも 20 モル % の BaO と、20 モル % までの B_2O_3 を含むガラスセラミック組成物が開示されている。

【0013】

特許文献 2 (D E 1 0 2 0 0 5 0 0 2 4 3 5 A 1) は、高温用途のための接合材料としてのガラスセラミックスに関する。該材料系は、同様に、多量の BaO を可能にし、少なくとも 15 質量 % の B_2O_3 を含有する。物理特性に関する情報は示されていない。

【0014】

特許文献 3 (U S 6,532,769 B 1) は、少なくとも 20 モル % の BaO を含有

50

するガラスを含む接合を記載している。

【0015】

これらのガラスおよびガラスセラミックスの全ては、かなりの量の BaO を含有しうる。当該技術では、BaO は、かかる材料の成分として、所望の高い熱膨張率を調整するために使用されている。ガラス形成剤の SiO₂ とは別に、BaO は、このように前記のガラスまたはガラスセラミックの主成分である。しかしながら、酸化バリウムを含有するこれらのガラスの全ては、該ガラスがクロムとの界面反応を受け、こうしてクロム含有材料に対する低い有用性と不十分な付着性しか有さないという欠点に見舞われる。それらの熱サイクル能 (cyclability) は、それにより同様に悪影響を受ける。結果的に、高いクロム含有率を有する材料、例えばクロム鋼およびクロム・ニッケル鋼ならびにこれらのガラスを含む連結接合部は不安定である、すなわち該ガラス層は、高いクロム含有率を有する材料から簡単に剥離する。10

【0016】

バリウム不含のガラスはんたは、特許文献 4 (U.S. 2,144,1B2) から公知である。BaO の代わりに、SrO については、10 ~ 25 モル% の量で記載されている。複数の例は、18 モル% の最低の SrO 含有率を有するか、または SrO を含まない唯一の例だけが、B₂O₃ を、ガラス形成剤として、40 モル% を上回る多くの量で有する。B₂O₃ の高い含有率は、ガラスの化学的耐久性を大きく低下させるので、それらは、攻撃的な媒体および / または攻撃的な物質が通常生ずる高温用途に典型的な環境で長期に使用できない。更に、クロムを含む合金との接触における不十分な化学的耐久性は、また、高い含有率の SrO の結果として観察される。20

【0017】

長期的に安定な接合連結部は、前記のものと SrO を含有する別形を使用して製造できないことが判明した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献 1】DE 6 00 2 53 6 4 T 2

【特許文献 2】DE 1 02 0 05 0 02 4 3 5 A 1

【特許文献 3】U.S. 5 32,769 B 1

【特許文献 4】U.S. 2 144,1B2

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従って、本発明の課題は、バリウムおよびストロンチウムを含まず、かつ 20 ~ 750 の温度範囲における線熱膨張率 $(20-750)$ 少なくとも $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を有し、こうして、長期的に安定な接合連結を、クロム含有鋼またはクロム合金などのクロム含有材料と接合材料との間に作製できるガラス質またはガラスセラミックの接合材料を提供することである。同様に、本発明の課題は、本発明の接合材料を含む接合連結部と、また本発明の接合材料の使用を提供することである。40

【課題を解決するための手段】

【0020】

前記課題は、熱膨張率 $(20-750)$ が $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上であり、かつせいぜい不純物を除いて BaO および SrO を含まず、かつ (酸化物を基礎とするモル% で)

SiO₂ 34 ~ 60

B₂O₃ 0.1 ~ 1.4

Al₂O₃ 0 ~ 1.3

CaO 1.5 ~ 4.5

MgO 0 ~ 3.0

La₂O₃ 0 ~ 1.0

50

Y_2O_3	0 ~ 10
TiO_2	0 ~ 10
ZrO_2	0 ~ 10
SnO_2	0 ~ 10
HfO_2	0 ~ 10
R_2O_3	0 ~ 10

を含有し、その際、 R_2O_3 は、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Dy_2O_3 および Yb_2O_3 からなる群から選択される酸化物である、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料および/またはその使用によって解決される。好ましい実施形態は、従属形式請求項に記載されている。

10

【0021】

以下に示される全てのパーセンテージは、特に記載がない限り、酸化物を基礎とするモル%である。

【0022】

本発明によれば、前記のガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、せいぜい不純物を除き BaO および SrO を含まない。せいぜい不純物を除き含まないとは、 BaO および SrO は、出発材料へと故意には添加されないことを意味する。しかしながら、これらの成分による夾雜を完全に排除することは、ガラス製造での所望の部材または加工においてこれらの材料が本来分布しているため、完全に避けることができないか、または費用の理由から妥当ではないことがある。従って、少量の BaO および SrO は、これらの不純物の理由から本発明の接合材料中に存在してよい。しかしながら、 BaO および SrO の全含有率は、好ましくは0.2モル%を超過しない。

20

【0023】

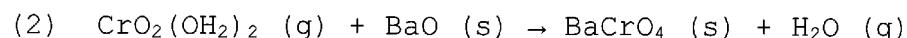
本発明の接合材料の熱膨張率 $(20-750)$ は、少なくとも $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、好ましくは少なくとも $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ であり、かつ好ましくは $9.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ を上回らない。

【0024】

BaO 含有の接合材料の問題となる挙動の理由は、クロム酸バリウム相が、クロムを含有する接合相手と接合材料との間の界面に形成することがあり、こうして該相は結合を弱めることがあるということと考えられる。Yangほか[Solid State Ionics 160 (2003); 213-235]によれば、界面反応

30

【化1】



が生ずる。

【0025】

反応(1)は、界面での拡散によって生ずるが、一方で、反応(2)では、気体状の酸化クロムが BaO と反応する。

【0026】

水蒸気を含む、燃料電池の作業の間の反応生成物は、クロムを含む材料と接合材料との境界面に大きな細孔を引き起こしうる。これらの細孔は、損傷の起点となりうる。

40

【0027】

クロム酸バリウム相とクロム含有の材料、例えばPlansee社製のCFYにおける異なる熱膨張率のため、接合材料の金属表面からの剥離がしばしば生ずる。

【0028】

ガラス質またはガラスセラミックの接合材料とクロム含有材料からのCrとの反応は、しばしば、 BaO 含有の接合材料の帯黄色の変色をも引き起こす。これは主に形成されるクロム酸バリウム($BaCrO_4$)を原因とするものである。クロム酸バリウム相の形成のため、該接合材料は、大きくバリウムが減じられ、それにより結晶化の誘発が高められ

50

る。

【0029】

本発明者は、まさにBaOと同様に、SrOも、高いクロム含有率を有する材料との接触において不所望な界面反応を示し、これが不所望な界面相を引き起こしうることを確認した。形成されたクロム酸ストロンチウムは、同様に、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料のそれとは非常に異なった熱膨張率を有し、そのため前記のメカニズムにより不安定な接合連結部が生じうる。従って本発明の接合材料は、同様に、せいぜい不純物を除きSrOを含まない。

【0030】

本発明のガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、15%～45%のCaOを含有する。CaOを含有しBaOを含まない接合材料は、クロム酸塩相を形成する傾向にないことが判明した。本発明の接合材料中へのクロム酸塩の拡散が抑制される想定される。このように本発明の接合材料の相転移が行われない結果として、熱膨張曲線（すなわち、熱膨張の値の、温度に対する描写）は、また不連続性および/または階段状変化を示さないので、特に安定な結合が達成される。存在するCaOの量は、特に少なくとも部分的に結晶化する接合材料の実施形態については、>15%～45%、15.5%～45%、16%～45%、17%～45%、または15%～40%の範囲である。

【0031】

MgOは、本発明の接合材料中では任意であり、30%未満の量で存在する。MgOは、該接合材料の結晶化特性の制御に寄与する。更なる好ましい効果は、誘電損失が、MgO含有の接合材料によって低減できることである。更に、融点およびガラス転移温度を、低減できる。MgOの含量はまた、熱膨張率を高め、こうして接合材料を、接合される部材にマッチさせる簡単な様式を提供する。この効果は、MgOの添加が、高い熱膨張率($(20-300) = 8.9 \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)を有する結晶相として知られるエンスタタイト(Mg_2SiO_4)および/または Mg_2SiO_4 の結晶化を引き起こしうるという事実に基づくものである。MgOは、同様に、ガラス転移温度Tgを低下させる。CaOと組み合わせて、高膨張性の結晶相である $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および/または $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ が形成されうる。

【0032】

しかしながら、少量の Al_2O_3 が、すなわち0%～13%の Al_2O_3 が、本発明の接合材料中に存在してよい。より高い含有率は、同様に、不所望に低い値の($(20-750)$)をもたらすことがあり、かつ接合材料の粘度を大きく高めることがある。

【0033】

B_2O_3 の割合は、本発明によれば、0.1%～14%である。この含分は、接合材料の溶融についての十分に広いプロセスウィンドウ(processing window)を保証する。ホウ素の低い含分は、接合材料にとっては、結晶化する前に高い温度で基材を濡らすために必要である。しかしながら、その上限を超過すべきではない。それというのも、さもなくば、接合材料の化学的耐久性が低減されるからである。更に、高いホウ素濃度を有する接合材料の場合には、ホウ素は、ガラス溶融物からの接合材料の製造の間におよび/または接合プロセスのための溶融の間におよび/または接合材料により接合される部材の作業の間にも気化しうる。この場合には、該材料は、経時的に徐々に変化し、揮発性のホウ素は、作業に、例えば燃料電池または電解セルの作業に悪影響を及ぼすという可能性を排除できない。前記の限界内で、該接合材料は、非常に良好な化学的耐久性を有し、それにより、また該接合材料を、例えば高温型電解ユニット(SOEC)において使用することが可能となる。

【0034】

本発明の接合材料は、付加的に、34%～60%の SiO_2 を含有する。より高い含有率において、($(20-750)$)は、 $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 未満の値に低下しうるが、一方で、より低い含有率において、化学的耐久性は、不所望な程度にまで低下することがあり、かつ結晶化傾向は増加しうる。

10

20

30

40

50

【0035】

更に、 TiO_2 および/または ZrO_2 および/または SnO_2 および/または HfO_2 は、本発明の接合材料において任意の四価の成分として、それぞれの場合に10%までの量で存在する。これらの酸化物は、特に、部分結晶化のための成核剤として作用しうる。部分結晶化は、特定の実施形態においては望ましく、それはガラス転移温度 T_g の増大をもたらす。結晶化温度は、特に、これらの添加剤によって制御することができる。

【0036】

更なる任意の三価の成分は、 La_2O_3 および/または Y_2O_3 であり、それらの量は、それぞれの場合に10%までである。更なる任意の三価の成分は、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 および Dy_2O_3 からなる群から選択される酸化物 R_2O_3 であり、それらの量は、10%までである。本発明の接合材料において特定される上限まで個々にまたは一緒に任意の組み合わせで場合によりメンバーが存在する措置からなる群から選択される。これらの成分はまた、接合作業の間に、接合材料の結晶化挙動に影響を及ぼすことがある。同時に、それらの成分は、ガラス形成温度を高めうる。更に、四価および三価の成分の相互作用は、結晶化特性の制御のために活用できる。例えば、 ZrO_2 および Y_2O_3 の含分は、結晶化の間に高膨張性の立方晶 ZrO_2 相（イットリウム安定化酸化ジルコニウム）の形成をもたらしうる。

【0037】

同様に、本発明の接合材料の結晶化特性は、 MgO と前記の三価の成分との相互作用によって制御することができる。特に、不所望な結晶相の過剰な結晶化および析出は、部分的に結晶性の接合材料においては回避できる。

【0038】

本発明の接合材料は、好ましくは、 $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ までの₍₂₀₋₇₅₀₎の最大値の達成を可能にする。その範囲は、好ましくは $9.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ までである。

【0039】

本発明は、本発明の接合材料を、ガラス質状態で溶融させることを可能にし、そのはんだけガラスとしての機能において、引き続き、800～1000の範囲の温度で接合することを可能にするために流動のために十分にガラス質であり、かつ後続の結晶化工程において迅速な結晶化を示すので、50容量%を上回る結晶性材料の割合を有するガラスセラミックの接合層を作製できる。

【0040】

本発明は、同様に、本発明の接合材料を、 TeO_2 不含（せいぜい不純物を除く）にすることを可能にする。それというのも、とりわけ、該原材料は、人体の健康に危険な性質を有すると考えられているからである。つまり、 TeO_2 は、本発明によるガラスはん中に、好ましくは0.3%未満の量で、特に好ましくは0.2%未満の量で存在する。本発明は、 TeO_2 を完全に含まないことを包含することは言うまでも無い。

【0041】

本発明による接合材料は、好ましくは15%から40%までの CaO を、同様に好ましくは17%から40%までの CaO を、特に好ましくは32%超から45%までの CaO を含有する。 MgO についての好ましい範囲は、0%から10%未満までであり、特に好ましくは5%超から10%未満までである。 Al_2O_3 についての好ましい範囲は、2%から13%までであるが、また0%から2%までである。 B_2O_3 についての好ましい範囲は、4%から14%までであるが、また0.1%から10%までである。 SiO_2 についての好ましい範囲は、34%から50%までである。 Y_2O_3 についての好ましい範囲は、0.1%から7%までの Y_2O_3 である。

【0042】

これらの全ての好ましい範囲および特に好ましい範囲は、同様に、挙げられる個々の成分に当たはまり、かつ特に好ましい範囲および非常に特に好ましい範囲の合計に当たはまるだけではない。任意の下限値は、任意の上限値と組み合わせてよく、その逆も可能である。

10

20

30

40

50

【0043】

このように、本発明のガラス質もしくはガラスセラミックの接合材料の好ましい別形は、存在する成分について以下の範囲：CaO 17%～45%、MgO 0%～<10%、Al₂O₃ 2%～13%、B₂O₃ 4%～14%、SiO₂ 34%～50%、La₂O₃ 0%～10%、Y₂O₃ 0%～10%、TiO₂ 0%～10%、ZrO₂ 0%～10%、SnO₂ 0%～10%、HfO₂ 0%～10%およびR₂O₃ 0%～10%を提供する。

【0044】

本発明のガラス質もしくはガラスセラミックの接合材料の同様に好ましい別形は、存在する成分について以下の範囲：CaO 15%～40%、MgO 0%～30%、特に0%～<30%、例えば0%～29.8%または0%～19.8%、Al₂O₃ 0%～2%、B₂O₃ 0.1%～10%、SiO₂ 30%～60%、La₂O₃ 0%～10%、Y₂O₃ 0%～10%、TiO₂ 0%～10%、ZrO₂ 0%～10%、SnO₂ 0%～10%、HfO₂ 0%～10%およびR₂O₃ 0%～10%を提供する。

【0045】

好ましい一実施形態においては、本発明の接合材料は、必ず、Y₂O₃を、0%超から10%までの割合で、好ましくは0.1%から10%までの割合で含有する。この成分は、ガラス網状組織を安定化する。Tgを高める網状組織形成特性は、三価のY³⁺カチオンを原因とするものである。10%の上限を超過すべきではない。それというのも、さもなくば、該接合材料の流動性は過度に妨げられるからである。Y₂O₃はまた、不所望なコージエライト結晶化 (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) を抑制する。この結晶相は、その熱膨張 (20-750) が約0×10⁻⁶～2×10⁻⁶K⁻¹と非常に低いため望ましくない。

【0046】

本発明の接合材料は、好ましくは、アルカリ金属またはそれらの酸化物Li₂Oおよび/またはNa₂Oおよび/またはK₂Oが少ない。挙げられる前記アルカリ金属酸化物が接合材料中に全体で1モル%未満で存在することが特に好ましい。本発明の接合材料は、非常に特に好ましくは、せいぜいごく僅かな量を除いて、これらの前記のアルカリ金属酸化物を含まない。アルカリ金属は、一般に、電気絶縁特性に悪影響を及ぼすことがある。化学的耐久性はまた、アルカリ金属の含量の増大に伴って低下する。

【0047】

本発明の接合材料は、好ましくは、酸化物Cs₂Oおよび/またはRb₂OおよびFr₂Oが少ない。従って、本発明の接合材料は、好ましくは、全体で、5%未満のCs₂Oおよび/またはRb₂Oを含有する。この表記はまた、0%の特定の化合物の含分をも含む。

【0048】

更なる添加剤は、もちろん可能であり、かつ同様に本発明により含まれる。本発明の目的的ためには、接合材料という用語は、接合作業の前に使用される非晶質の基礎ガラスも、接合の間に基礎ガラスから形成された材料であって、とりわけガラス質の形態で、部分的に結晶化された形態で、セラミックの形態でまたは他の形態で存在しうる材料も両者とも包含する。

【0049】

本発明の接合材料は、特に好ましくは少なくとも非常に十分にPbOを含まない。すなわち、PbOは、0.3%以下の量で存在し、かつ本発明の接合材料は、非常に特に好ましくはPbOを含まない(せいぜいごく僅かな量を除いて)。同じことは、Bi₂O₃に当たはまり、それは、個々の成分として同様に、0.3%の最大量で存在し、それは好ましくは接合材料中に全く存在しない。

【0050】

更に、原材料を介しておよび/または清澄剤、例えばAs₂O₃および/またはSb₂O₃および/またはSrCl₂を介して導入される不純物は、本発明の接合材料中に、それぞれの場合に0.2%までの量で存在しうる。

10

20

50

30

40

50

【0051】

一つの選択肢においては、本発明の接合材料は、接合作業の後に、非晶質のガラスとして存在する。つまり、前記材料は、実質的に結晶性の領域を有さない。

【0052】

更なる一つの選択肢においては、本発明の接合材料は、ガラスセラミックとして存在する。すなわち前記材料は、接合作業の後に、少なくとも部分的に結晶化される。

【0053】

本発明の接合材料が、非晶質のガラスとしてまたはガラスセラミックとして存在するかどうかは、記載された成分のバランスによるだけでなく、接合作業の間の温度条件によって決定できる。その接合作業は、原材料の溶融によるガラスの製造と比較して、後続の熱処理を含む。軟化は、後続の熱処理において起こる結晶化によってより高い温度にシフトすることがあり、本発明の接合材料は、結晶化の制御によってその都度の使用にマッチさせることができる。10

【0054】

ガラスセラミックの接合材料において形成される結晶相は、好ましくは、 CaSiO_3 および / または $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ および / または MgSiO_3 および / または YAlO_3 である。

【0055】

SiO_2 および / または CaO の前記の含分は、正方晶の クリストバライトが立方晶の クリストバライトに変換するクリストバライトジャンプが、熱膨張の曲線において生ずることを抑えることがある。20

【0056】

本発明の接合材料は、少なくとも非常に十分に BaO および SrO を含まないので、 SrSi_2O_5 および / または SrSiO_3 および / または Sr_2SiO_4 および / または $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ および / または $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ は、同様に結晶相として形成されない。同様に、トリディマイトの形成は、本発明による CaO 含分によって回避できる。

【0057】

ガラスセラミックの実施形態の場合には、本発明の接合材料の組成は、好ましくは、それがゆっくりと結晶化するように設定される。それが非常に激しく結晶化する場合には、接合されるべき部材の十分な濡れはしばしば保証されない。特に、該接合材料は、一般に、ガラス質の形態で接合連結部の作製の間に接合位置に導入されるべきである。それというのも、融合されるべき部材の濡れに必要な温度は、その際一般により低いからである。30

【0058】

本発明による接合材料の球体温度は、好ましくは少なくとも 850 である。その温度は、特に好ましくは少なくとも 870 である。これは、ほぼ接合温度に相当する。接合温度より約 50 低い作業温度は、本発明の接合材料によって長期にわたりかつ確実に可能となると想定される。その結果として、それにより接合された部材の長期作業温度は、800 以上となりうる。接合材料のガラスセラミックの別形が選択される場合に、該接合材料は、問題なく、接合温度までの温度にさらすことができる。結晶化温度は、接合材料についての十分に広いプロセスウィンドウを有するために、事実上の接合温度を少なくとも 20 上回り、好ましくはそれを 40 上回るべきである。40

【0059】

本発明の接合材料は、一般に、当業者に公知の慣用のガラス溶融において成分を溶融することでガラスを形成させ、引き続きこれを粉碎してガラス粉末を得ることによって製造される。ガラス粉末は、例えば、接合連結部中に、例えば配量可能なペーストの形でまたは予備焼結された成形体の形で導入することができる。

【0060】

本発明の接合材料は、好ましい使用として、その製造の後に粉碎してよく、かつ他の材料中で、特に他の接合材料またはガラスにおいて充填剤として使用することができる。

【0061】

10

20

30

40

50

本発明の一つの特定の利点は、該接合材料が、追加の成核剤および／または接合材料の結晶化を引き起こす添加剤を不要にすることである。このことは、材料の迅速な加工を可能にする。⁸⁵⁰ での2時間にわたる焼結の間に、例1からの接合材料は、事実上完全に結晶化するので、⁽²⁰⁻⁷⁵⁰⁾ の変化は、比較的長い保持時間の場合にさえも生じない。接合材料の更なる利点は、燃料電池の作業温度での接合材料の良好かつ安定な絶縁特性である。

【0062】

本発明によるガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、本発明の接合材料を含む接合連結部の作製を可能にする。少なくとも2つの金属製部材間の、特にクロム含有鋼および／またはクロム合金から構成される部材間の接合連結であって、少なくとも2つの金属製部材が本発明の接合材料によって接合される接合連結は、好ましくはこのようにして作製できる。同様に、少なくとも2つのセラミック製部材間の、特に Al_2O_3 および／またはスカンジウム安定化酸化ジルコニア（ $ScSZ$ ）から構成される部材間の接合連結であって、少なくとも2つのセラミック製部材が本発明の接合材料によって接合される接合連結も可能であり、かつ好ましい。また、少なくとも1つの金属製部材とセラミック製部材の間の、特にこの場合に前記の材料から構成される部材間の接合連結であって、少なくとも1つの金属製部材と少なくとも1つのセラミック製部材が本発明の接合材料によって接合される接合連結も可能であり、かつ好ましい。前記の接合連結によりスタックを製造することが好ましい。

【0063】

接合連結の最適な強度は、接合材料の熱膨張が接合されるべき材料に最適にマッチされたときに達成できる。更に、過剰に高い応力は、結晶化プロセスによって引き起こされる熱膨張率の変化のため、該材料に形成され得ない。本発明の接合材料は、このことを、とりわけ不所望な結晶相の回避によって保証する。

【0064】

その物理特性のため、本発明の接合材料は、高温耐久性の接合連結部の製造のために特に適している。本発明の目的のためには、高温耐久性とは、⁸⁰⁰ を上回る温度範囲を指す。 $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ないし $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ の範囲の熱膨張⁽²⁰⁻⁷⁵⁰⁾ を有する材料間での気密な高温安定性の電気的絶縁性の接合連結部の製造に特に適している。かかる材料は、例えば高膨張鋼および／または合金、例えば CFY 、あるいは酸化物セラミックス、特に ZrO_2 および／または Al_2O_3 である。

【0065】

高温範囲におけるかかる接合連結部は、特に好ましくは燃料電池において、特に SOF C （固体酸化物型燃料電池）で使用できる。燃料電池における使用の一例は、複数の個々の SOF C を接合して SOF C スタックを形成させることである。更なる一例は、高温電解ユニット（ $SOEC$ ）である。これらのユニットの電解質は、通常は、取り囲んでいる材料、従ってまた接合材料の化学的耐久性の点で特定の要件を満たす必要がある。

【0066】

更なる使用分野は、燃焼装置、例えば自動車用途、船舶エンジン、発電所、航空機および／または宇宙飛行技術におけるセンサである。好ましい用途は、本発明のガラス質もしくはガラスセラミックの接合材料を、センサおよび／またはアクチュエータの製造のために、例えばエネルギー生成ユニット、例えば内燃機関を有する自動車、ガスタービン、航空機タービン、熱供給発電所などの排ガス系統および／または燃焼室において用いる使用である。電気的ブッシング、特に原子力発電所、核融合発電所、加熱発電所、太陽炉および／または化学反応器などにおける電気的ブッシングは、同様に可能である。

【0067】

しかしながら、本発明のガラス質またはガラスセラミックの接合材料は、また、高い耐熱性を有する焼結体の製造のために使用することもできる。焼結体の製造方法は、十分に知られている。一般に、本発明の接合材料の出発材料は粉末形で混合され、一般に有機のバインダーと混合されて、圧縮して、所望の形状にする。出発材料の粉末の代わりに、予

10

20

30

40

50

め溶融された本発明による材料を、ミルにかけ、そしてバインダーと混合してもよい。次いで、圧縮された接合材料 - バインダー体を、焼結温度に至らしめる。その際、該バインダーは、焼失することができ、そして部材同士は、焼結温度で一緒に焼結されうる。こうして得られた焼結体を、次いで接合させるべき部材と接触させ、これらを接合し、かつ/またはこれらにはんだ付けプロセスによって接合することができる。

【0068】

はんだ付けのための焼結体の使用は、該焼結体が、付形された部材であり、事実上いかなる所望の形状にすることができるという利点を有する。しばしば使用される形状の一例は、中空円筒形であり、それは、電気接続ピンと一緒に、金属製部材中のブッシング用の開口部中に導入でき、はんだ付けの結果として、好ましくはハーメチックシールされた、電気的に絶縁された接続ピンを有するガラス / 金属製のブッシングまたはガラスセラミック / 金属製のブッシングを得ることができる。かかるブッシングは、多くの電気的部材で使用され、当業者に公知である。

10

【0069】

本発明のガラス質またはガラスセラミックの接合材料の更なる好ましい用途は、該接合材料を含むシートの製造である。かかるシートは、前記の焼結体と同様であるが、相当フレキシブルにすることができる。形状を前記シートから打ち抜くことができ、かつ好ましくはシート状の部材を互いに接合するために使用することができる。

【実施例】

【0070】

20

本発明を、本発明による接合材料の特性を補助的に用いて以下に概説する。

【0071】

本発明による実例としての接合材料の組成と、それらの物理特性を、第1表にまとめる。成分の割合は、酸化物を基礎としてモル%で報告されている。

【0072】

ガラス質の、すなわち非晶質の接合材料は、また、ガラスセラミックの、すなわち少なくとも部分的に結晶質の、本発明による接合材料のための出発材料であってもよい。結晶化は、特に、はんだ付けの間の好適なプロセス条件によって達成できる。これらのプロセスは、十分に当業者に公知である。第1表において、符号は、以下の意味を有する：

(20-750) 20 から 750 までの線熱膨張率

30

(20-300) 20 から 300 までの線熱膨張率

T 焼結 焼結温度

T 軟化 軟化温度

T 球体 球体温度

T_x ピーク結晶化温度

【0073】

例示物の製造のために、出発材料をまずガラス溶融物に溶融させる。引き続き、一般にそこからミリング工程によって、粉末状のガラス質の接合材料を製造する。本願の実施例において、約 10 μm の D (50) と 63 μm 未満の D (99) を有する粒度分布を有する粉末を、前記の溶融された接合材料から得た。

40

【0074】

引き続き、該接合材料を、高温顕微鏡によって熱的に特性決定する。この目的のために、円柱形の試験片を、前記の特徴付けされるべき粉末形の接合材料から圧縮し、それをセラミックベースプレート (ceramic base plate) 上で 10 K 每分で加熱する。試験片の形状変化が観察され、結晶化しない試験片は、一般に、温度の上昇に伴って、特定の粘度を割り当てることができる以下の特徴点を示す。球体温度は、このようにして測定することができる。

【0075】

表中の全ての例示物は、BaO 不含であり、かつ SrO 不含である。例 3 は、例 1、例 2 および例 4 と比較して、特に低温範囲において、比較的低い熱膨張を有する。また、そ

50

れは非晶質ガラスであったので、 T_K についての値も示さない。その高い SiO_2 含分のため、この接合材料は、特に、他の例よりも非晶質であり、かつ燃料電池にしばしば使用されるCFY材料に最も大きい接着性を有する。

【0076】

例1、例2および例4は、結晶相として、ウォラストナイト($CaSiO_3$)、ジオブサイド($CaMgSi_2O_6$)、クリノエンスタタイト($MgSiO_3$)およびアルミニ酸イットリウム($YAlO_3$)を形成する。

【0077】

全ての例示物は、800を大きく上回る $T_{球体}$ の値を示す。部材同士は、通常は、本発明の接合材料によって $T_{球体}$ で接合されるので、 $T_{球体}$ は、非常に十分に接合温度に相当する。

10

【0078】

ガラス質の別形においては、本発明による接合材料を用いた接合連結は、接合温度近くまでの温度に長時間にわたって耐えうる。少なくとも部分的に結晶化している、すなわち本発明の接合材料のガラスセラミックの別形が使用される場合に、結晶化は、好ましくは接合作業の間に生ずる。次いで、少なくとも部分的に結晶化された接合材料は、結晶化されていない接合材料より高い溶融温度を有し、その温度は、完全な結晶化の場合には、主要な結晶相の融点に相当する。この温度の増大のため、本発明の接合材料のガラスセラミックの別形によって接合された部材は、それらの製造において必要な温度よりも高い温度にさらすことができる。結果として、幾つかの部材は、はじめて製造することができる。

20

【0079】

例示物を示している表において、特に大きな増加が、例1および例2の場合に、 $T_{球体}$ と T_x を比較した場合に確認することができる。例2におけるよりかなり高い Al_2O_3 含有率は、より高い温度で結晶化にみちびく。更なる主要な効果は、 T_g の増加である。 B_2O_3 の割合の増加は、他方で、 T_g の低下をまねく。 CaO は、熱膨張率に最も大きい影響を及ぼす。 CaO の量の増加は、熱膨張率の増加をまねく。

【0080】

熱膨張率($20-750$)について達成された値は、好ましくは、本発明の接合材料を、複数の材料間で、 $7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以上で、かつ好ましくは約 $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ までの熱膨張を有する、気密な高温安定性の、電気的絶縁性の接合部を作製するために使用できることを可能にする。かかる材料は、例えば高いクロム含有率を有する高膨張鋼、合金およびまた酸化物セラミックス、特に ZrO_2 および Al_2O_3 である。特に、 ZrO_2 と ZrO_2 との、また ZrO_2 と高熱膨張を有する他の材料と、また高膨張鋼および合金との接合連結を達成できる。

30

【0081】

この達成される接合温度および/またはピーク結晶化温度は、また、SOFCAおよびSOECにおける使用も可能にする。本発明の接合材料の更なる利点は、 BaO および SrO の省略のため、それらは、高いクロム含分を有する材料と化学的に適合性があるということである。結果的に、かつそれらの熱膨張の安定な挙動のため、それらは、接合されるべき材料に非常に良好に付着するため、こうして長期において安定な接合連結部の作製が可能となる。更に、本発明の接合材料は、酸、アルカリおよび水による攻撃に対して非常に良好な化学的耐久性を有するので、本発明の接合材料を使用して作製された部材は、化学的に激しい環境において使用することができる。

40

【0082】

第1表

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5
SiO ₂	38.7	36.4	48.3	34.0	35.0
B ₂ O ₃	8.9	4.49	13.9	5.0	4.5
Al ₂ O ₃	4.6	12.3	12.6	8.6	12.3
CaO	38.7	39.0	17.2	41.3	38.4
MgO	7.7	7.8	8	9.7	7.9
Cs ₂ O	-	-	-	-	
Y ₂ O ₃	1.4	-		1.4	
ZrO ₂	-	-		-	2.0
$\alpha_{(20-300)}$ [10^{-6} K^{-1}]	8.7	8.0	5.9	8.8	8.2
$\alpha_{(20-750)}$ [10^{-6} K^{-1}]	9.8	8.8	8.3	9.6	9.0
T _g [°C]	666	695	663	694	714
T _{焼結} [°C]	705	767	759	754	730
T _{軟化} [°C]	810	904	910	858	867
T _{球体} [°C]	850	930	945	916	915
T _X [°C]	944	980	-	950	980

10

20

【0083】

第1表(続き)

【表2】

	例6	例7	例8	例9	例10
SiO ₂	44.0	38.7	38.7	36.6	38.7
B ₂ O ₃	7.0	8.9	8.9	8.8	8.9
Al ₂ O ₃	1.0	1.6	1.6	1.6	1.5
CaO	22.0	38.7	36.7	39.1	43.4
MgO	22.0	7.7	6.7	6.6	-
Cs ₂ O	1.0	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	3.0	4.4	3.4	4.2	1.5
ZrO ₂	-	-	4.0	-	6.0
$\alpha_{(20-300)}$ [10^{-6} K^{-1}]	8.0	8.5	8.0	8.3	7.6
$\alpha_{(20-750)}$ [10^{-6} K^{-1}]	n.d.	9.5	9.2	9.2	8.7
T _g [°C]	679	684	690	684	695
T _{焼結} [°C]	737	724	727	705	721
T _{軟化} [°C]	852	845	773	810	832
T _{球体} [°C]	1188	870	872	857	877
T _x [°C]	n.d.	901	978	920	971

【0084】

[本発明の態様]

1. 熱膨張率 $\alpha_{(20-750)}$ が $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上であり、かつせいぜい不純物を除いて BaO および SrO を含まず、かつ(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO₂ 34~60

B₂O₃ 0.1~14

Al₂O₃ 0~13

CaO 15~45

MgO 0~30

La₂O₃ 0~10

Y₂O₃ 0~10

TiO₂ 0~10

ZrO₂ 0~10

SnO₂ 0~10

HfO₂ 0~10

R₂O₃ 0~10

を含有し、その際、R₂O₃は、Ga₂O₃、In₂O₃、Dy₂O₃およびYb₂O₃からなる群から選択される酸化物である、ガラス質またはガラスセラミックの接合材料。

2. 1に記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO₂ 34~50

B₂O₃ 4~14

Al₂O₃ 2~13

CaO 17~45

MgO 0 ~ < 10
 La_2O_3 0 ~ 10
 Y_2O_3 0 ~ 10
 TiO_2 0 ~ 10
 ZrO_2 0 ~ 10
 SnO_2 0 ~ 10
 HfO_2 0 ~ 10
 Re_2O_3 0 ~ 10

を含有する前記接合材料。

3. 1に記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

SiO_2 30 ~ 60
 B_2O_3 0.1 ~ 10
 Al_2O_3 0 ~ 2
 CaO 15 ~ 40
 MgO 0 ~ 30
 La_2O_3 0 ~ 10
 Y_2O_3 0 ~ 10
 TiO_2 0 ~ 10
 ZrO_2 0 ~ 10
 SnO_2 0 ~ 10
 HfO_2 0 ~ 10
 Re_2O_3 0 ~ 10

を含有する前記接合材料。

4. 1から3までのいずれかに記載の接合材料であって、(酸化物を基礎とするモル%で)

Y_2O_3 > 0 ~ 10

を含む前記接合材料。

5. 1から4までのいずれかに記載の接合材料であって、 Na_2O および/または K_2O および/または Li_2O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

$Na_2O + K_2O + Li_2O < 1$

である前記接合材料。

6. 1から5までのいずれかに記載の接合材料であって、 Cs_2O および/または Rb_2O を含み、(酸化物を基礎とするモル%で)

$Cs_2O + Rb_2O < 5$

である前記接合材料。

7. 1から6までのいずれかに記載の接合材料であって、その結晶相が、 $CaSiO_3$ および/または $CaMgSi_2O_6$ および/または $MgSiO_3$ および/または $YAlO_3$ を含む前記接合材料。

8. 1から7までのいずれかに記載の接合材料を含む接合連結部であって、特に

- 少なくとも2つの金属製部材の間の、特にクロム含有鋼および/またはクロム合金から構成される部材間の接合連結部であって、前記の少なくとも2つの金属製部材が、1から7までのいずれかに記載の接合材料によって接合される接合連結部、

- 少なくとも2つのセラミック製部材の間の、特に Al_2O_3 および/またはスカンジウム安定化酸化ジルコニア(ScSZ)から構成される部材間の接合連結部であって、前記の少なくとも2つのセラミック製部材が、1から7までのいずれかに記載の接合材料によって接合される接合連結部、および/または

- 少なくとも1つの金属製部材と少なくとも1つのセラミック製部材との間の、特にそれぞれの場合について上述した材料から構成される部材間の接合連結部であって、前記の少なくとも1つの金属製部材および前記少なくとも1つのセラミック製部材が、1から7までのいずれかに記載の接合材料によって接合される接合連結部。

10

20

30

40

50

9 . 燃料電池または電解セルまたはセンサおよび / またはアクチュエータにおける連結接合部の製造のための、または焼結体および / または焼結シートの製造のための、または他のガラスおよび / またはガラスセラミックスにおける骨材 (aggregate) としての、1 から 7 までのいずれかに記載の接合材料の使用。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 3 C	3/089 (2006.01)	C 0 3 C	3/089
C 0 3 C	3/091 (2006.01)	C 0 3 C	3/091
C 0 3 C	3/093 (2006.01)	C 0 3 C	3/093
C 0 3 C	3/095 (2006.01)	C 0 3 C	3/095
H 0 1 M	2/08 (2006.01)	H 0 1 M	2/08 Z
H 0 1 M	8/24 (2006.01)	H 0 1 M	8/24 S
H 0 1 M	8/12 (2006.01)	H 0 1 M	8/12

(72)発明者 ディーター ゲデケ

ドイツ連邦共和国 ランツフート エシェンヴェーク 21

(72)発明者 イエンス ズフナー

ドイツ連邦共和国 ランツフート アーノルト - ベックリン - ヴェーク 26

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 国際公開第2011/105519 (WO, A1)

特開昭62-072540 (JP, A)

国際公開第2009/017173 (WO, A1)

特表2008-516881 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0

INT E R G L A D