

管球用ガラス

—封着に関するガラスの物性—

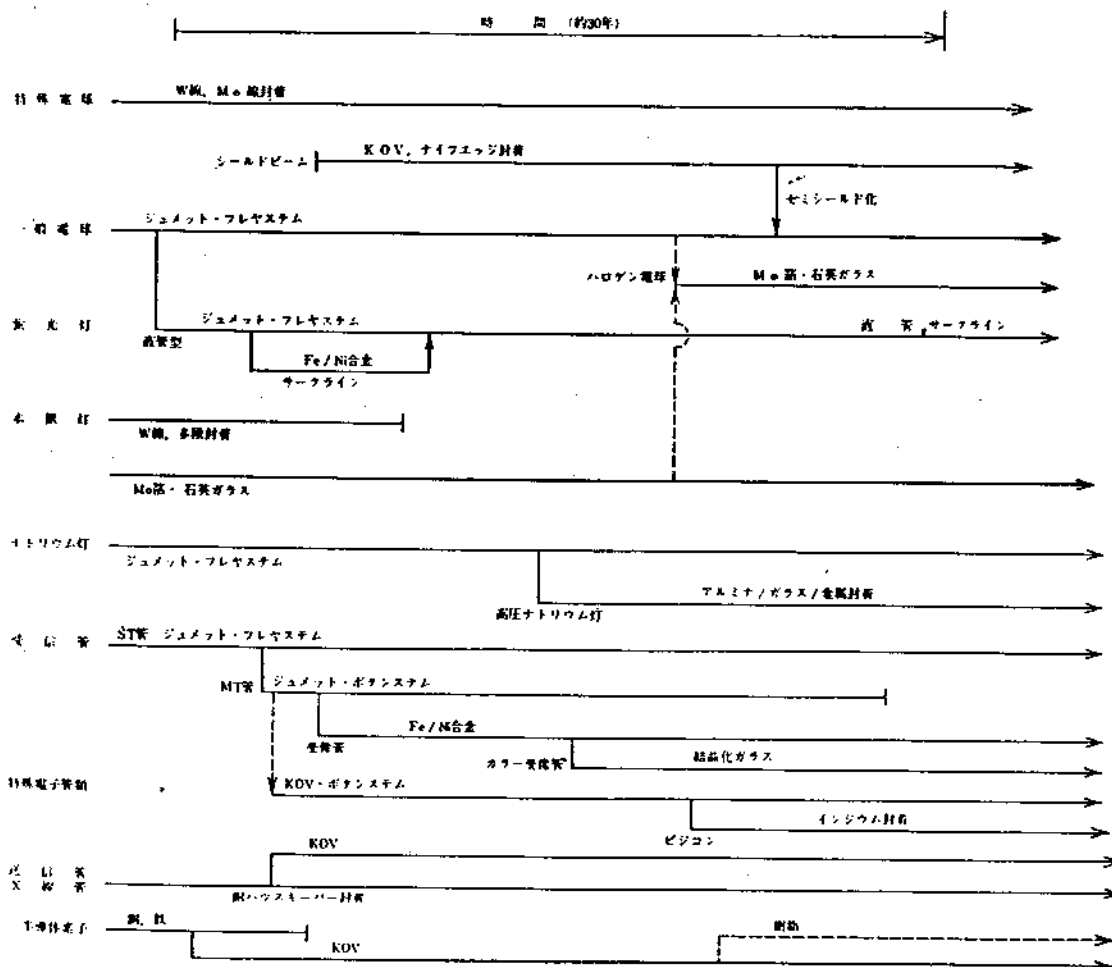
東芝総合研究所 岸 井 貴

1. 管球用ガラスと封着材料の動き

最近の30年の間に、管球製品、封着技術、材料の点で、かなりの変動があったように見える。しかし別の方面から整理すると、むしろ変化は漸進的であり、無理のない正統的とも言える方向へ動いたとも言える(表1)。

1. ジュメット線、タングステン線、モリブデン線の封着、ハウスキーパー封着などは、この期間を通じて本質的な変化なしに使われ続けている。
2. 石英ガラス/モリブデン箔封着も同様であるが、使用される量が非常に増した。
3. コパールの使用が普及した。
4. 新管球製品には、専用の材料と技術が開

表 1 管球製品と封着材料の流れ



発，適用されるようになった。例，結晶化低融点ガラス（カラーテレビ用受像管），鉄ニッケル合金（受像管），インジウム（撮像管），高融点結晶化ガラス（高圧ナトリウム放電灯）。

5. コンプレッションシール（トランジスタの気密封着用），多段封着（石英ガラスバルブ使用の管球）のように，応力の面で無理のあるものや手間のかかるものは，一般用としては普及しなかった。

2. 封着体の安定性，信頼性

封着体は長い期間にわたり激しい温度サイクルや腐食性の封入物または雰囲気能耐えて，気密性を保たなければならない。このような信頼性は，材料相互での化学的および力学的な安定性が基礎になって実現されている。

3. 化学的安定性

材料が高温に加熱され封着作業が行なわれている時に，材料間の界面では化学反応と拡散が進行する。この場合，次のようにたがいに相反する傾向を持つ2つの現象が生ずる。

1. 拡散により組成分布曲線を平滑に近づけようとする。
2. 結合の強い元素の組み合わせが実現するように，局部的な濃縮や化合物の生成が起きる。

これらはいずれも材料の化学的活性を下げるという共通点がある。

例を挙げる。図1は，ジュメット線と鉛ガラスとの封着体で元素濃度の分布を調べたものである。銅，酸素，シリコンの分布は単調であり，

銅——酸化銅——銅を溶かしたガラス——ガラス

という漸後層が生じていると推定される。しかし，ナトリウムとカリウムは界面に濃縮されており，銅または酸化銅との親和性がシリコンよりは強かったのだと解釈される。ナトリウム

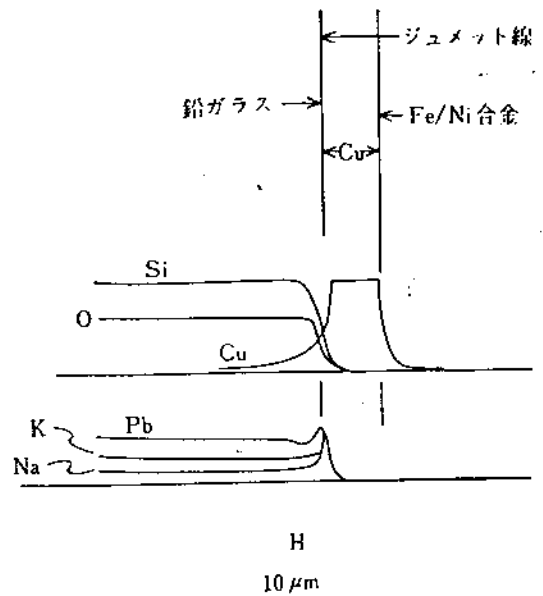


図1 鉛ガラス/ジュメット線封着界面での元素濃度分布

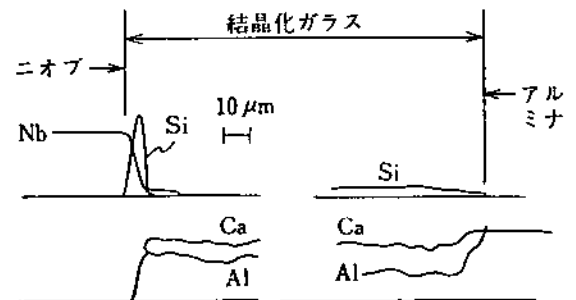


図2 ニオブ/結晶化ガラス/アルミナ封着界面での元素濃度分布

の方がカリウムよりも速く拡散し濃縮されることも推測される。

図2は高圧ナトリウム放電灯で， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶化ガラスを使ってニオブウムとアルミナとを封着した場合である。ニオブウム表面にはシリコンが濃縮されているが，他方アルミナ表面にはカルシウムが濃縮されている。このような組み合わせが他の組み合わせよりは化学的に安定であることは，自由エネルギーの推算から確かめられた。

このような現象は，モリブデン・マンガング法によるアルミナと金属との封着，チタン・ニッケル系合金によるアルミナと金属との封着でも認められた。

4. 力学的安定性

封着体中に材料間の熱膨張特性の差により発生する応力は、十分小さいかあるいは破壊を誘発しないような特性のものでなければならない。応力には、膨張特性のほかにガラスの粘度特性、金属の弾性と塑性も影響する。

5. 材料の特性

図3はガラスの熱膨張曲線である。膨張係数が $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 前後の軟質ガラス、 $30 \sim 60 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の硬質ガラス、極めて低膨張で耐熱性のある石英ガラスとバイコールに大別できる。

図4はガラスの温度—粘度曲線である。log₁₀(粘度：ポイズ)において、4になる温度が作業点、7.6が軟化点、13が徐冷点、14.5がひずみ点とされていて、封着作業、徐冷操作のための適温の見当をつけるのに役立つ。

図5は金属の膨張曲線である。

6. 封着応力の発生過程

封着作業時には、ガラスが軟らかいので応力が発生しない。冷却にしたがいガラスの粘度が

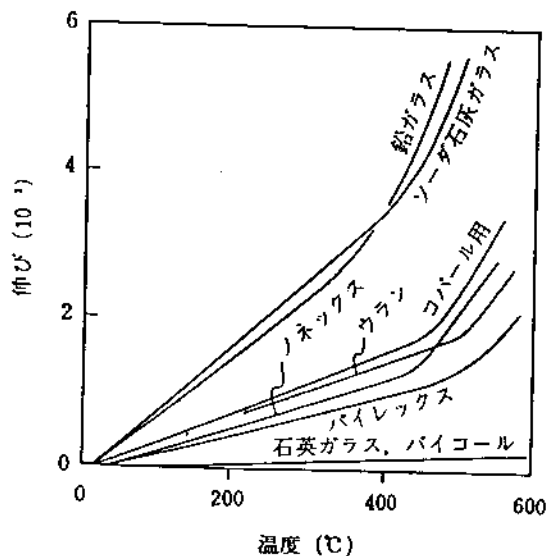


図3 ガラスの熱膨張曲線

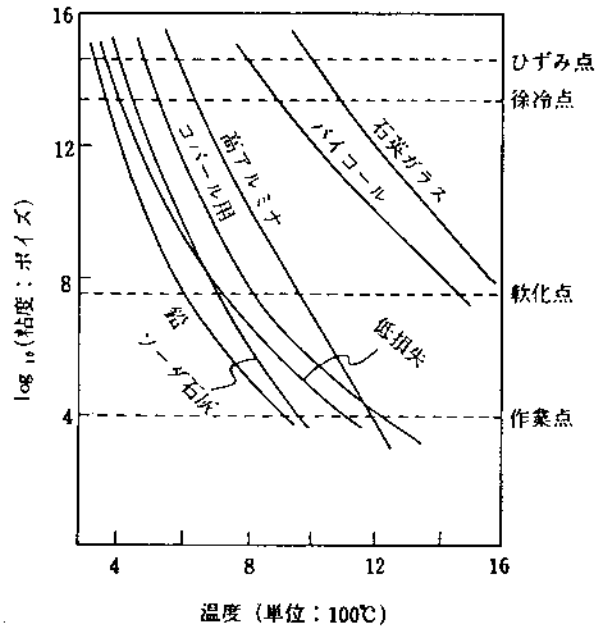


図4 ガラスの温度—粘度曲線

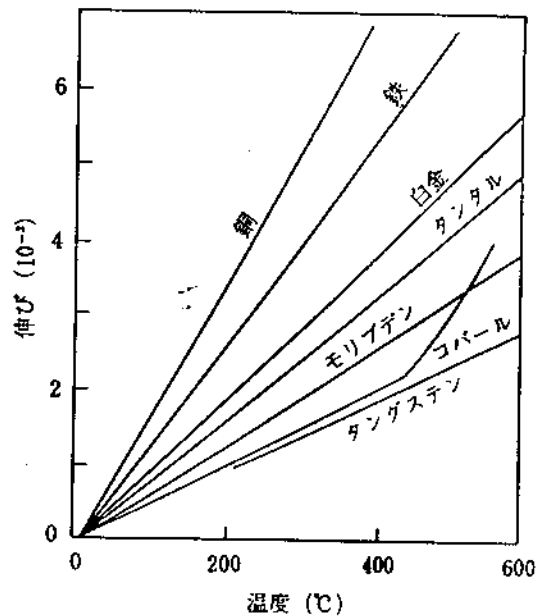


図5 金属の熱膨張曲線

高くなり応力が発生し始めるが、また同時に粘性流動による応力の緩和もおきる。さらに低温ではガラスが全く固化し、金属との膨張差による弾性的応力の発生だけとなる(図6)。

低温域での応力は、ガラスの温度が見掛けの固着温度まで下がった時に急に固化したと仮想した場合のそれと同じである。見掛けの固着温度は材料の特性となましの操作とにより変わる(8章に詳記する)。

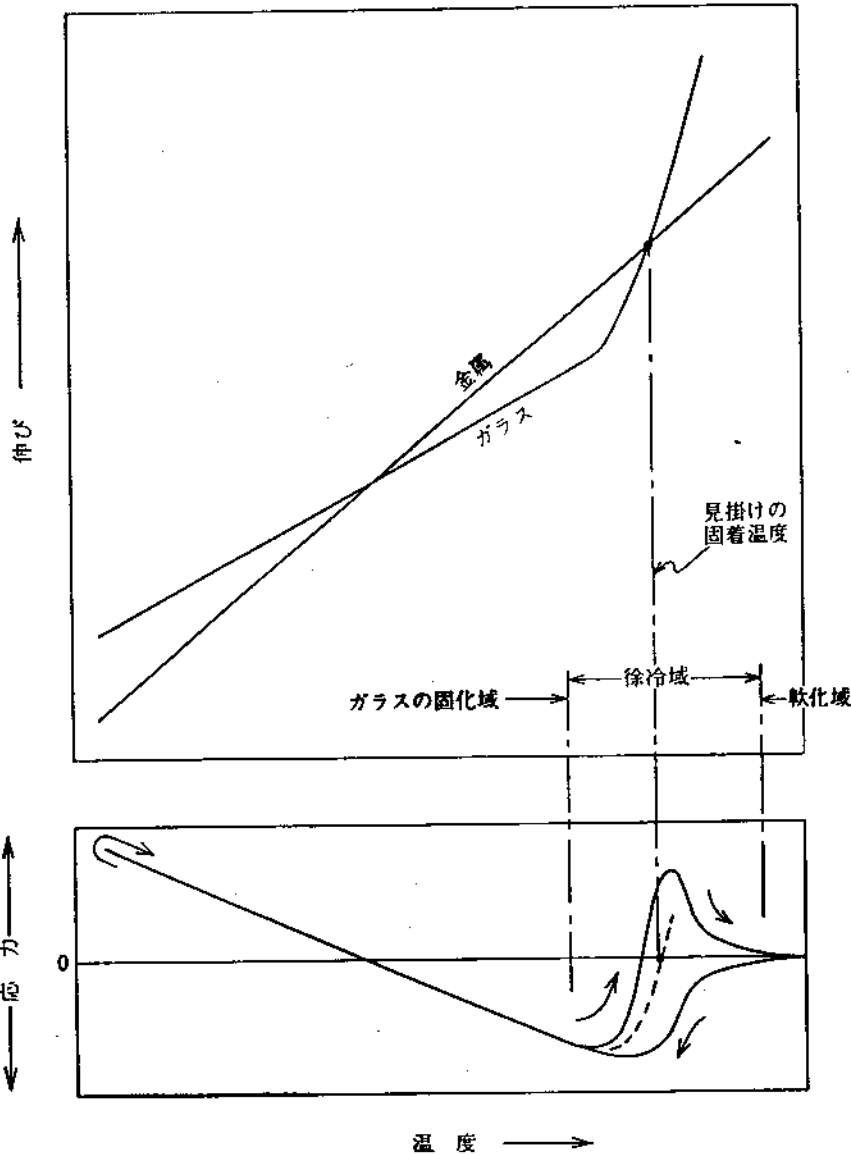


図 6 ガラス/金属封着体中の応力発生過程の説明図

7. 封着体内の応力分布の例

ガラスが金属よりも高膨張の場合に、円心円筒形、バイメタル形、円管突き合わせ形の封着体中に生ずる応力を図7に示す。ガラスの方が低膨張ならば、張力と圧縮力が反転して入れ換わる。膨張の比較は、固着温度との間で行なう。

このような応力分布が生ずる理由を考えてみる習慣をつけると、いろいろの場合に役に立つ。

円筒形封着体では、各材料を内外から圧力を

受ける円筒、円柱として、次のように解析されることが多い。

P : 応力, A, B, C : 定数, ρ : 軸からの距離, r : 半径方向, θ : 切線方向, z : 軸方向, a : 金属線の半径, b : ガラスの外半径 として、金属線内で $P_r = P_\theta = A_1$, $P_z = C_1$

$$\text{ガラス内で} \begin{cases} P_r = A_2 \left(1 - \frac{b^2}{\rho^2}\right) \\ P_\theta = A_2 \left(1 + \frac{b^2}{\rho^2}\right) \\ P_z = C_2 \end{cases}$$

この応力分布の特徴は、外表面 ($\rho = b$) で $P_r = 0$ 。

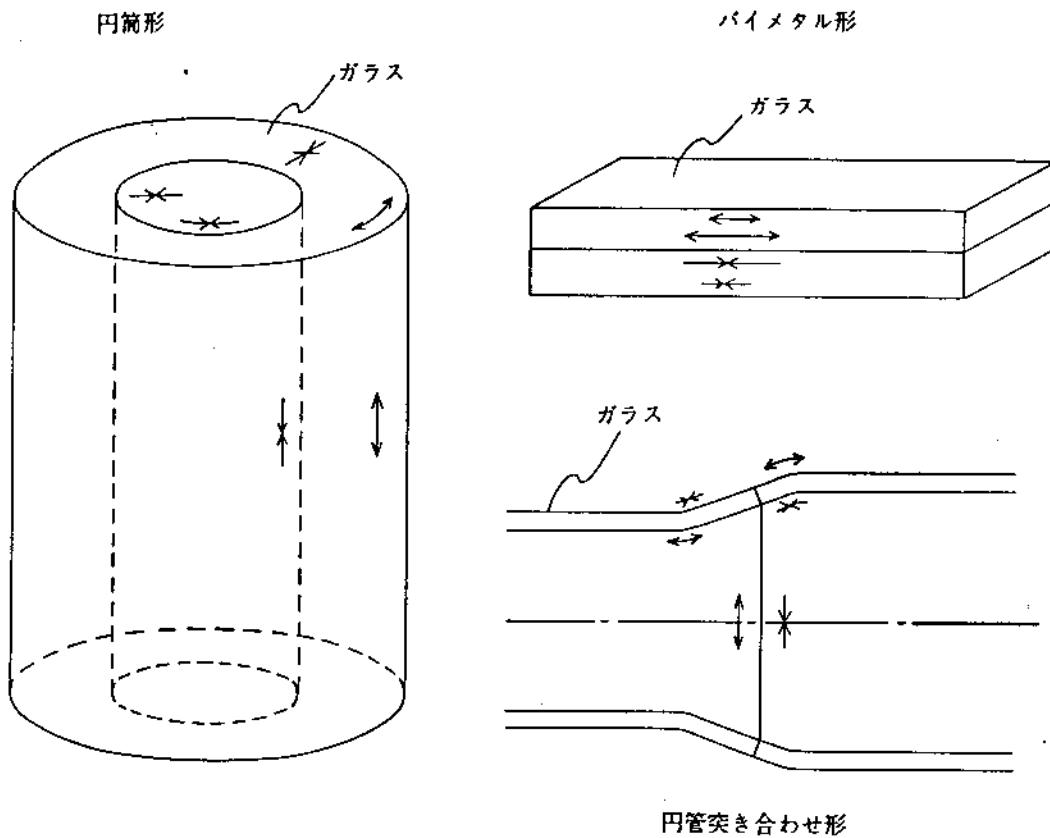


図7 ガラスの方が高膨張の場合の封着体中の応力分布
 ←→張力, →←圧力

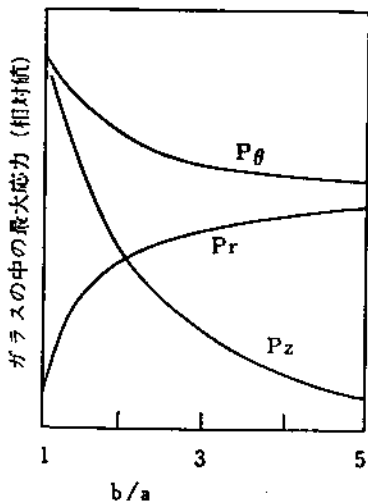


図8 円筒形封着体の形と最大応力との関係
 a: 金属線の半径, b: ガラスの外半径

界面 ($\rho=a$) で $P_r(\text{金属})=P_r(\text{ガラス})$.
 金属中 ($\rho \leq a$) で $P_r=P_a$.
 ガラス中の最大応力は界面 ($\rho=a$) で生ずる (図8).

$b \rightarrow \infty$ の時 $P_z(\text{ガラス}) \rightarrow 0$.

などである。

封着体ではガラス中の最大応力を $1 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以下にすることが一つの目安である。

8. 固着温度

円筒形封着体の場合に、図9a)のようなガラスの粘度特性を想定し、 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却→加熱サイクルを行った時の応力の発生状況を計算すると、図9b)のようになる。

冷却時に、粘度が 10^{12} ポイズに昇ると軸方向応力が、 $10^{12.5}$ ポイズで半径一切線方向応力が発生し始める。応力の緩和が終わり固着がほぼ完了するのは、粘度が $10^{14.5}$ ポイズに昇った頃であるが、見掛けの固着温度は 10^{13} ポイズくらいに対応する。軸方向応力の固着温度の方がやや高温である。

冷却速度の大小に対応して、見掛けの固着温度が上下する。冷却速度が n 倍になると、ガラ

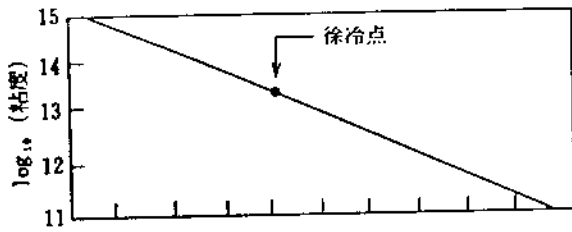


図9 a) 想定されたガラスの温度-粘度曲線

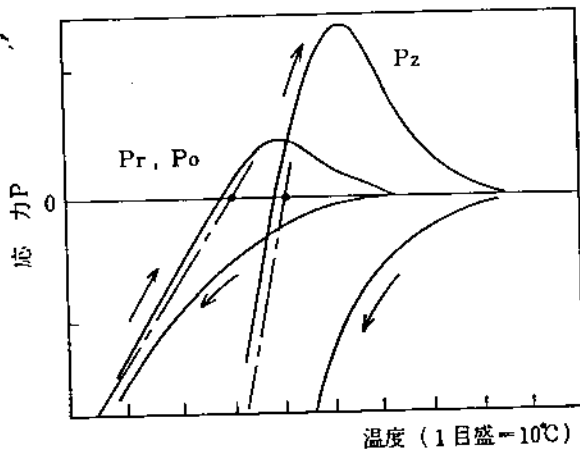


図9 b) 3°C/分の速度で冷却→加熱サイクルを加えた時の軸方向応力 P_z 、半径一切線方向応力 P_r, P_θ の変化

スの粘度が $1/n$ になるに要する温度だけ固着温度、見掛けの固着温度が上る。

見掛けの固着温度は封着体の形によっても変わる。図10は円筒形封着体の場合であるが、他の形の封着体でも同じことが言える。

9. 応力発生過程の例

タングステン線の封着体を冷却した時の応力を、膨張差に換算して図11に示す。軸方向と半径一切線方向とでは、見掛けの固着温度が約40°C違っており、その結果、軸方向応力からはガラスの方がタングステン線よりも低膨張であるが、半径一切線方向からはその逆だという状況になる。

モリブデン線の封着でも同様で、固着温度の差50°C、常温での応力から換算した膨張差の間には、方向によって 7×10^{-4} もの差があった。

軟質ガラスの例として、鉄-ニッケル合金との封着の例を図12に示す。見掛けの固着温度

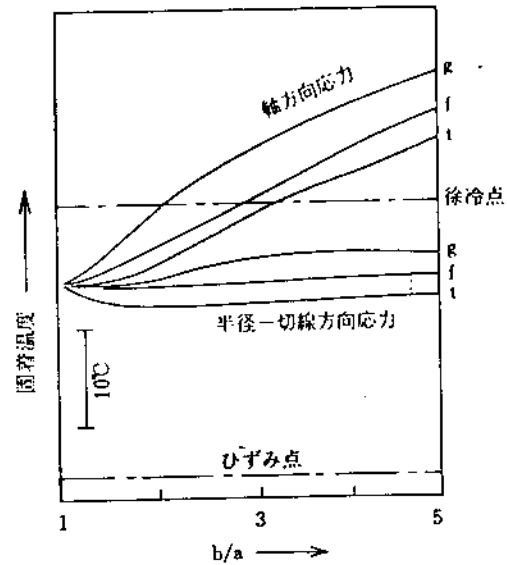


図10 円筒形封着体の形 (b/a) と見掛けの固着温度との関係

a : 金属線の半径, b : ガラスの外半径
 g : ガラス/ガラス封着体, f : 鉄系合金線の封着体, t : タングステン, モリブデン線の封着体

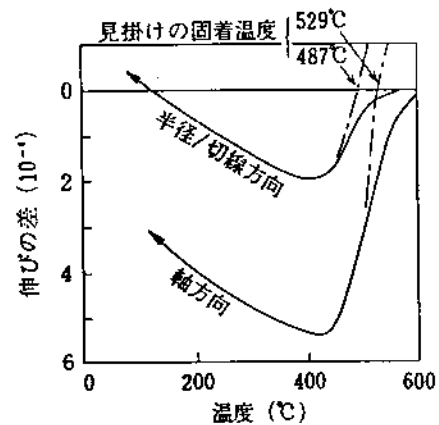


図11 タングステン線封着体での応力発生過程と固着温度

間の差は明瞭である。

各種の封着での応力または膨張差の発生過程を、図13に比較してある。

10. ジュメット線封着

ジュメット線は鉄-ニッケル系合金の心金に銅を同心円形に被せたものである。銅は両者間の膨張差による弾性応力に耐えられずに塑性変形するので、ジュメット線の熱膨張曲線は異方

的である (図 14)。軸方向の膨張は心金とほぼ等しいが、半径方向にはそれよりもかなり大きい膨張をする。

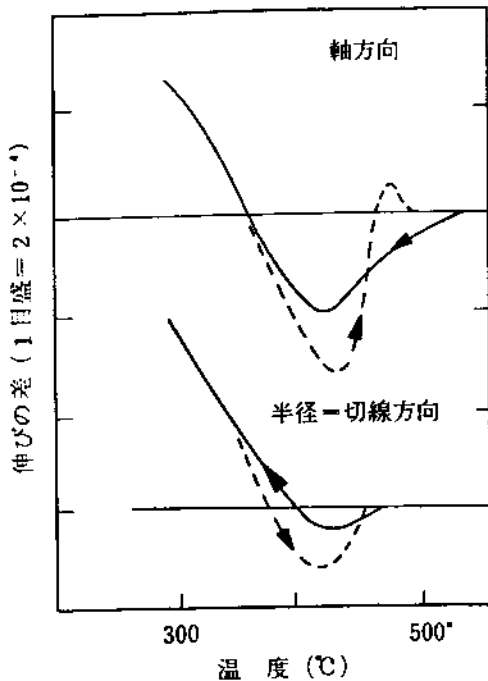


図 12 鉄-ニッケル合金と軟質ガラスとの封着体での応力発生過程

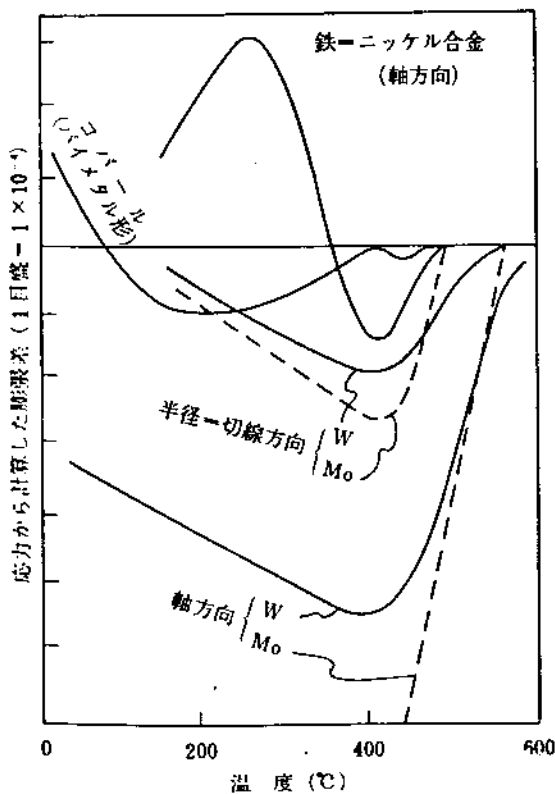


図 13 各種封着体でのガラスの固着状況とガラス/金属間の膨張差

半径方向の膨張がガラスのそれと合うように材料を撰ぶと、半径-切線方向の応力を小さくできる。軸方向の膨張はガラスと大幅に違うが、ガラスを厚くすることで軸方向応力も小さくできる。従って、ガラスの厚さを十分することが絶対に必要である。

応力発生過程を図 15 に示す。銅の塑性変形の影響で、冷却→加熱のサイクルに伴ない応力は履歴曲線を描く。固着温度域では半径-切線方向、軸方向ともジュメット線とガラスとの膨張差が小さく、低温域では軸方向の膨張がガラスと大幅に違っている、ということの影響が読

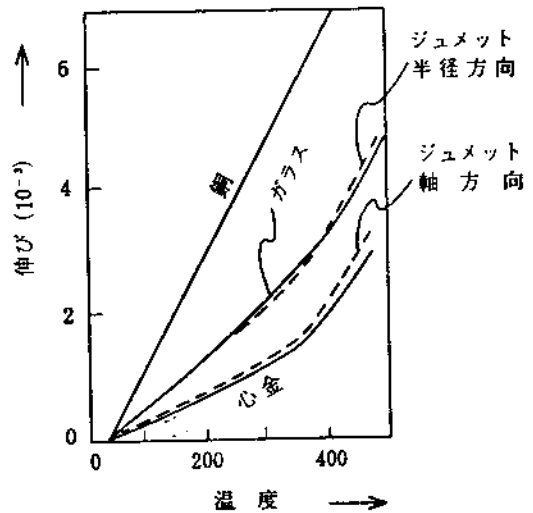


図 14 心金、銅、ジュメット線、封着用ガラスの熱膨張曲線

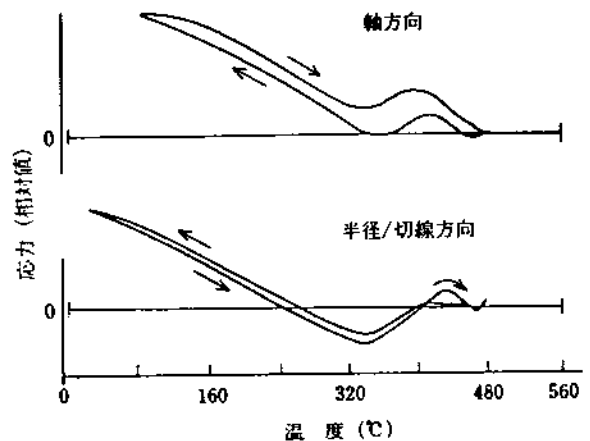


図 15 冷却→加熱温度サイクル中のジュメット線/ガラス封着体中の応力発生過程