

ガラスと金属との封着体における固着温度

岸 井 貫*

Equivalent Setting Point of Glass-to-Metal Cylindrical Seals

By T. KISHII

Mechanical Material Engineering Dept. (in Field of Lamp and Tube),
Tokyo Shibaura Electric Co.

Following the theory proposed by Poritsky, effects of viscous flow in glass on stresses in glass-to-metal cylindrical seals has been calculated and some practical conclusions shown graphically. In order to compare them with experimental results, some glass-to-metal or glass-to-glass cylindrical seals were employed as samples, and their radial-tangential or axial stresses and their changes with temperature were observed. Agreement between theoretical and experimental results were satisfactory qualitatively, even quantitatively in some cases. Owing to change of stress release constants with glass-metal diameter ratio and directions of stresses concerned, radial-tangential and axial stresses were not proportional to each other, and testing methods for glass-metal sealability seemed to need re-examination referring types of seals in which glass and metal are actually applied.

Some particular phenomena, possibly attributable to structural birefringence caused by phase separation of borosilicate glass or to thermal hysteresis or after effects of expansion characteristics of glass, have also been observed.

〔1〕 緒 言

管球製造上の重要操作であるガラスと金属との封着においては、両者の膨張差による応力を十分小さくする必要がある。円筒形封着体の場合、ガラス、金属双方を弾性体と仮定して応力を計算することは Poritsky⁽¹⁾ により行われ、Hull and Burger⁽²⁾ がこれにもとづき多種の封着材料に関する実測、検討をしたことは有名である。この仮定によれば封着体の3方向の主応力、すなわち軸方向応力 P_z 、半径方向応力 P_r 、切線方向応力 P_θ はたがい比例するのであるが、封着体を徐冷する際のガラスの粘性流動をも考慮するとそうはならない。Poritskyは粘性流動を考慮した式を立てたけれども、実際に計算して上記の事柄を明確に指摘するには至らなかった。その後二三の研究者によりこのことが実験的に見出され⁽³⁾、さらに Martinは Poritsky の計算を進めて実験結果に明快な説明を与えた⁽⁴⁾のである。

封着材料については真空管材料規格に試験方法が定められているが⁽⁵⁾、上述の事情は考慮されていないので、ある場合には結果の解釈に注意を要すると思われる。本報では上記の理論を簡単に紹介した上、実験結果と理論とを比較、考察したものである。

〔2〕 円筒形封着体中の応力

2.1 変位と応力の分布

図1のような円筒形封着体を考える。温度 T_0 において応力が存在しない状態にあった封着体が $T_0+\tau$ へ温度変化をした時に発生する応力を計算する。封着体の長さを無限と近似すると、主歪、主応力の方向はともに半径(r)、切線(θ)、軸(z)の3方向であり、これらはいずれも z 方向には一定である。主歪は r 方向の変位を u 、 z 方向の変位を w として

$$e_r = \partial u / \partial r, \quad e_\theta = u / r, \quad e_z = \partial w / \partial z \quad (1)$$

となる⁽³⁾。 u 、したがって e_θ は r 方向に連続、 e_z 封着体中のすべての部分で一定値をとる。

* 機 材 技 術 部

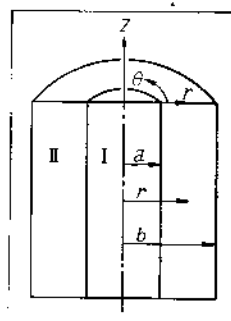


図1. ガラス-金属円筒形封着体の構造

I: 内部導入線
II: 外部ガラスビード
Construction of glass-to-metal cylindrical seals -
I: inner metal lead-in wire
II: outer glass bead

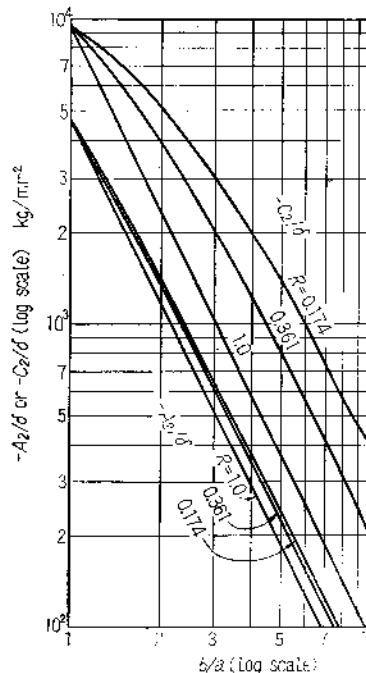
以下金属についての値を1、ガラスについての値を2なる添字で表わす。両者を内外面から加圧された円管と考えると応力は次の形となる⁽³⁾。A, B, Cを常数として

$$P_r = A - \frac{B}{r^2},$$

$$P_\theta = A + \frac{B}{r^2},$$

$$P_z = C \quad (2)$$

$r=0$ における応力の有限性から $B_1=0$ 、したがって

図2. 単位取縮歪に対応する半径-切線方向(A_2/δ)および軸方向(C_2/δ)の応力係数とそのガラス-金属の直径比(b/a)、弾性係数比($R=E_2/E_1$)による変化

$R=1$: ガラス-ガラス, $R=0.361$: ガラス対通常の封入用合金, $R=0.174$: ガラス対W, Mo封着

Stress coefficients per unit differential contraction for radial-tangential (A_2/δ) and axial (C_2/δ) directions as functions of glass-metal diameter ratio (b/a) and with elastic modulus ratios (R) as parameters

$R=1$ for glass-to-glass, $R=0.361$ for glass-to-ordinary-sealing-alloys and $R=0.174$ for Glass-to-W or-Mo sealings

$$P_{r1}=P_{\theta 1}=A_1, \quad P_{z1}=C_1 \quad (3)$$

$r=b$ で $P_r=0$ なることから

$$P_{r2}=A_2\left(1-\frac{b^2}{r^2}\right) \text{ および } P_{\theta 2}=A_2\left(1+\frac{b^2}{r^2}\right) \quad (4)$$

$r=a$ において $P_{r1}=P_{r2}$ だから $\beta=b^2/a^2$ として

$$A_1=A_2(1-\beta) \quad (5)$$

P_z の平衡 $C_1 a^2 + C_2 (b^2 - a^2) = 0$ から

$$C_1 = C_2(1-\beta) \quad (6)$$

が得られ、封着体中の応力分布は A_2, C_2 により定まる。

2.2 弾性変形による応力

材料が弾性的であるとすると、歪は応力による弾性変形と、熱膨張との和で次のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} e_r &= \frac{P_r - \sigma(P_r + P_\theta)}{E} + k\tau \\ e_\theta &= \frac{P_\theta - \sigma(P_r + P_\theta)}{E} + k\tau \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

E はヤング率, σ はポアソン比, k は膨張係数で, e_r についても同様である。伸び歪の時 $e > 0$ と規約すれば圧縮力の場合 $P < 0$, 張力の場合 $P > 0$ である。

e_r, e_z は r 方向に連続であるから、境界面 $r=a$ においても

$$e_{z1} = e_{z2}, \quad e_{\theta 1} = e_{\theta 2} \quad (8)$$

が成り立つ。(8)に(2)ないし(7)式を代入すると A_2, C_2 に関する2個の方程式が得られる。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ と近似し, $\delta = (k_2 - k_1)\tau$ と置いて解けば

$$\left. \begin{aligned} A_2 &= -\frac{E_2 \delta}{\beta + (1-2\sigma)\{1 + (\beta-1)R\}} \\ C_2 &= -E_2 \delta \left[\frac{2\sigma}{\beta + (1-2\sigma)\{1 + (\beta-1)R\}} + \frac{1}{1 + (\beta-1)R} \right] \\ R &= E_2/E_1 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

となる。 $\sigma = 0.3, E_2 = 6.5 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ として A_2, C_2 を計算して図2に示した。 $R=1$ はガラスとガラス, $R=0.361$ はガラスと通常の封着用合金, $R=0.174$ はガラスと W, Mo との組合せに相当する。封着体中の最大応力は $r=a$ において生じ

$$P_r = A_2(1-\beta), \quad P_\theta = A_2(1+\beta), \quad P_z = C_2 \quad (10)$$

となる。 $\delta=1$ の場合 P_{max} は b/a とともに図3のように変化する。

2.3 粘性流動の影響

封着体がガラスの徐冷域で加熱され、ガラスが粘性流動をする場合は式(7)の代わりにこれを時間 t で微分し、粘性流動による変形速度を付け加えた式(11)が成立つと考える⁽⁴⁾。'記号は d/dt を表わす。

$$\left. \begin{aligned} e_r' &= \frac{P_r' - \sigma(P_r' + P_\theta')}{E} + k\tau' + \frac{P_r - P}{2\mu} \\ e_\theta' &= \frac{P_\theta' - \sigma(P_r' + P_\theta')}{E} + k\tau' + \frac{P_\theta - P}{2\mu} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

μ は粘性係数, $P = (P_r + P_\theta + P_z)/3 = (2A_2 + C_2)/3$ である。式(2)ないし(6)はそのまま成立し、金属においては式(7)も成り立っているとする。式(8)の代りに

$$r=a \text{ において } e_{z1}' = e_{z2}', \quad e_{\theta 1}' = e_{\theta 2}' \quad (12)$$

が成り立つので次の2個の式が得られる。

$$a_{11}A_2' + \frac{a_{12}}{\mu}A_2 + b_{11}C_2' + \frac{b_{12}}{\mu}C_2 = (k_2 - k_1)\tau' \quad (13)$$

$$a_{21}A_2' + \frac{a_{22}}{\mu}A_2 + b_{21}C_2' + \frac{b_{22}}{\mu}C_2 = (k_2 - k_1)\tau' \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= -\frac{2\sigma_1(1-\beta)}{E_1} + \frac{2\sigma_2}{E_2}, \quad a_{12} = \frac{1}{3}, \quad b_{11} = \frac{1-\beta}{E_1} - \frac{1}{E_2}, \\ b_{12} &= -\frac{1}{3}, \quad a_{21} = \frac{(1-\beta)(1-\sigma_1)}{E_1} - \frac{1-\sigma_2 + \beta(1+\sigma_2)}{E_2}, \\ a_{22} &= -\frac{1+\beta}{2} + \frac{1}{3}, \quad b_{21} = \frac{a_{11}}{2}, \quad b_{22} = \frac{1}{6} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

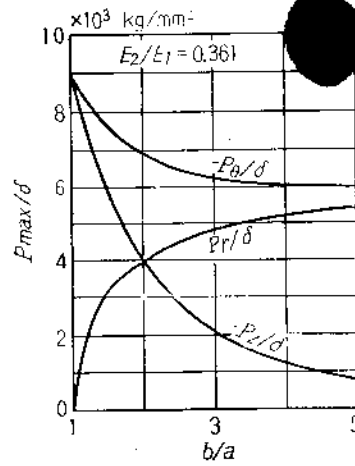


図3. 単位収縮歪によりガラス-金属境界面においてガラス中に生ずる半径方向(P_r/δ), 切線方向(P_θ/δ)および軸方向(P_z/δ)の最大応力

Maximum stresses per unit differential contraction for radial (P_r/δ), tangential (P_θ/δ) and axial (P_z/δ) directions which arise in glass at glass-metal boundary surface of a seal and their changes with b/a

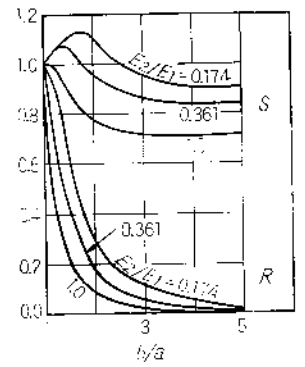
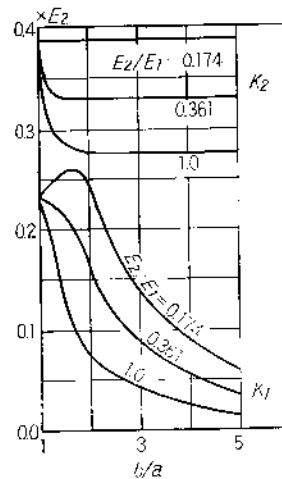


図4. 式(19)における応力緩和定数 K_1, K_2 および K_1 成分の大きさ R, S と b/a との関係

Relations between diameter ratio b/a and stress release constants K_1, K_2 or magnitudes of K_1 components R and S in Eq (19)

式(13), (14)を解くために

$$\frac{a_{11} + \lambda a_{21}}{b_{11} + \lambda b_{21}} = \frac{a_{12} + \lambda a_{22}}{b_{12} + \lambda b_{22}} = \nu \quad (16)$$

の根 λ_1, λ_2 とそれに対応する ν_1, ν_2 を求め(13)+ λ ×(14)を作ると次式が得られる。

$$\left[\nu_1 A_2' + C_2' \right] (b_{11} + \lambda_1 b_{21}) + \left[\nu_1 A_2 + C_2 \right] \frac{b_{12} + \lambda_1 b_{22}}{\mu} = (1 + \lambda_1)(k_2 - k_1)\tau' \quad (17)$$

2.4 定温保持の場合

温度 T_0 で無応力状態にある封着体を, $t=0$ の瞬間に $T_0 + \tau$ に持ち上げたとする。この時の A_2, C_2 の値 A_{20}, C_{20} は2.2により計算できる。以後一定温度に保持するとすれば $\tau' = 0, \mu = \text{const.}$ であって

$$\left. \begin{aligned} \nu_i A_2 + C_2 &= (\nu_i A_{20} + C_{20}) e^{-\frac{K_i t}{\mu}}, \quad i=1, 2 \\ K_i &= \frac{b_{12} + \lambda_i b_{22}}{b_{11} + \lambda_i b_{21}} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

これから A_2, C_2 の時間的変化は次の形に求められる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{A_2}{A_{20}} &= R e^{-\frac{K_1 t}{\mu}} + (1-R) e^{-\frac{K_2 t}{\mu}} \\ \frac{C_2}{C_{20}} &= S e^{-\frac{K_1 t}{\mu}} + (1-S) e^{-\frac{K_2 t}{\mu}} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

K_1, K_2, R, S を計算すると図4のようになる。すなわち半径-切線方向応力と軸方向応力とはなましにより緩和される速度が異なる。一般に軸方向応力が緩和されにくい。

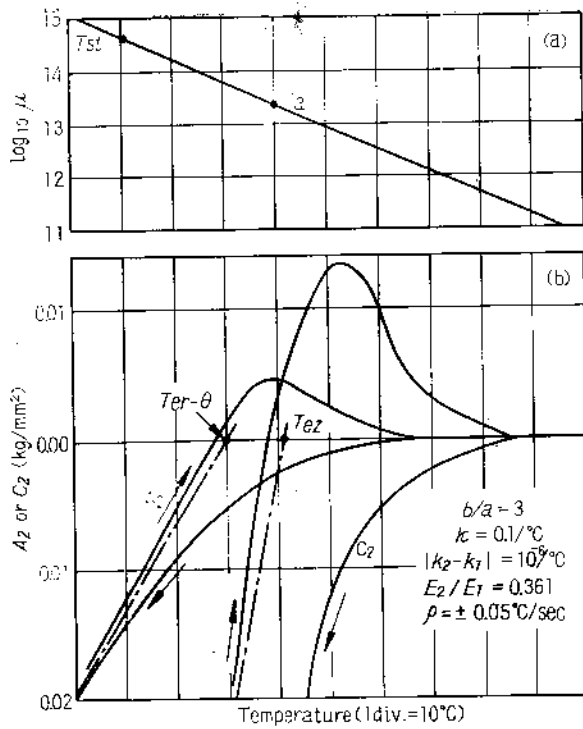


図 5. (a) ガラスの温度 (T) - 粘性係数 (μ) 特性
(b) $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却および加熱した時の半径-切線方向 (A_2), 軸方向 (C_2) の応力係数の発生と消滅。 ($\kappa=0.1$)

(a) Temperature-viscosity characteristic of glass, and (b) breakout and disappearance of stress coefficients for radial-tangential (A_2), and axial (C_2) directions during cooling and successive heating with the rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\kappa=0.1$)

2.5 定速度冷却の場合

あるスケジュールに従って温度が変化して行くときは μ , (k_2 , k_1), τ' を時間 t の関数と見なすことができ

$$v_i A_2 + C_2 = e^{-\int \frac{\kappa}{\mu} dt} \left\{ \int \frac{(1+\lambda_i)(k_2-k_1)\tau' e^{\int \frac{\kappa}{\mu} dt}}{b_{11} + \lambda_i b_{21}} dt + \text{const} \right\} \quad (20)$$

となる。

ガラスの徐冷域において, $\log \mu$ と τ とが直線関係にあるとし, 封着体を T_0 から一定速度 ρ で冷却する場合を考えると,

$$\mu = \mu_0 e^{-\kappa \tau}, \quad \tau = \rho t, \quad \tau' = \rho \quad (21)$$

μ_0 は T_0 における粘性係数である。 $t=0$ で $v_i A_2 + C_2 = 0$ の条件で,

かつ $k_2 - k_1 = \text{const.}$ ならば

$$\left. \begin{aligned} v_i A_2 + C_2 &= e^{\kappa t} \left\{ \frac{(1+\lambda_i)(k_2-k_1)}{(b_{11} + \lambda_i b_{21})\kappa} \int \frac{e^{-\kappa x}}{x} dx + \text{const} \right\}, \\ x_i &= -\frac{K_i}{\mu_0 \kappa \rho} e^{\kappa \rho t} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

十分高い温度から徐冷域以下まで定速冷却後, 同じ速度で再加熱した場合の徐冷域における A_2 , C_2 の発生, 消滅の様子を一例について計算し図 5 (b) に掲げた。 C_2 の方が高温においてすでに発生し, あるいは高温まで消滅しないで残る。またそれぞれが発生し始める温度と消滅し去る温度とは等しいと見なす。式 (22) から ρ が n 倍になると図 5 (b) の各曲線は $(\log n)/\kappa$ だけ高温へ平行移動することもわかる。

2.6 見掛けの固着温度

式 (9) を次の形に書き直し封着体中の残存収縮差 δ_{2s} を定義しよう。

$$A_2 = A_2^* \delta, \quad C_2 = C_2^* \delta, \quad (23)$$

封着体について A_2 , C_2 を実測し, その値がそれぞれ A_{200} , C_{200} であったとき

$$A_{200} = A_2^* \delta_{2s} - \theta, \quad C_{200} = C_2^* \delta_{2s} \quad (24)$$

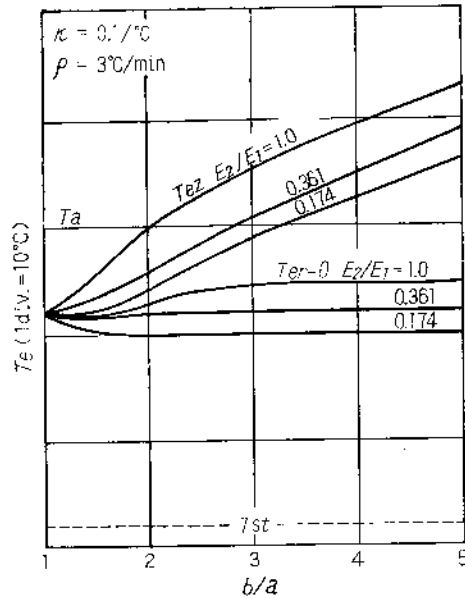


図 6. 見掛けの固着温度と直径比 b/a , 弾性率比 E_2/E_1 との間の関係

Relations between equivalent setting point, T_e , diameter ratio b/a and elastic modulus ratio E_2/E_1

により算出される δ_{2s} を残存収縮差とする。一般には $\delta_{2s} \neq \delta_{2s} - \theta$ である。これに対してガラス, 金属のおのおのについて k を実測して算出した次の量を自由収縮差 δ_f と呼んでおく。

$$\delta_f = \int (k_2 - k_1) d\tau + \text{const.} \quad (25)$$

右辺の const. は積分の下限が任意温度で

あるゆえ付け加えたものである。

温度が十分低くて K_i/μ または E_2/μ が 0 に近いときは, 式 (20) から容易に

$$\left. \begin{aligned} A_2 &= A_2^* (\delta_f + \text{const}), \\ C_2 &= C_2^* (\delta_f + \text{const}) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

なる関係が導き出せる。すなわち膨張計により実測された $T - \delta_f$ 曲線を, 温度軸に垂直に適当に平行移動してやれば, 徐冷域以下における $T - \delta_{2s}$ 曲線に合致させ得ることを示す。このとき $T - \delta_f$ 曲線は徐冷域のある温度 T_e において $\delta_{2s} = 0$ の軸と交わるであろう。これを見掛けの固着温度 (equivalent setting point) と呼ぶ。半径, 切線

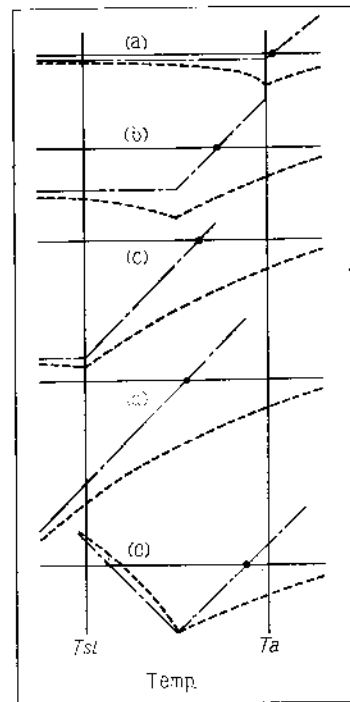


図 7. ガラスの徐冷域における $T - \delta_f$ 曲線が見掛けの固着温度に及ぼす影響の説明図
---: 自由収縮差 δ_f , ----: 残存収縮差 δ_{2s}

Changes of the equivalent setting point due to differential free contraction characteristics in annealing range of glass

---: free differential contractions
----: residual differential contractions in seals

$T - A_2^* \delta_f$, $T - C_2^* \delta_f$ 曲線であって, これらと T 軸との交点が $T_{er-\theta}$, T_{ez} となる。式 (25) の積分の下限として T_e をとることにすれば, 徐冷域以下において式 (25), (26) の const. を省くことができる。

T_e の物理的意味は次のようなものである。ガラスが T_e 以上では完全に流動体であり、 T_e で固化し、それ以下では弾性体であると仮定して、式(9)で計算すると徐冷域以下における封着体中の応力が求められる。もちろんガラスの固化は、実際には広い温度範囲を経て生ずるものであるから、徐冷域における応力は、図5(b)に示すように式(9)と異なっている。

2.7 固着温度の計算結果

式(21)および $(k_2 - k_1) = \text{const}$, $\rho = -0.05^\circ\text{C}/\text{sec}$, $\kappa = 0.1$ の仮定のもとに T_e を計算すると図6のようになった。軸方向応力が半径切線方向より緩和されにくいのに対応して一般に $T_{e2} > T_{e1}$ である。 $\mu = 10^{13.4}$, $10^{14.0}$ となる温度をそれぞれ徐冷点 T_a , 歪点 T_{st} としてある。 κ によって図の細部は多少変わる。

2.8 収縮差曲線の影響

$(k_2 - k_1) = \text{const}$ であると2.7の計算結果とはやや異なる。この事情を定性的に図7に示す。図7(e)では見掛上2個の T_e が生ずるが、高温のものを T_e とすべきであろう。このように T_e の決定にはガラスの粘性特性をよく知る必要がある。

2.9 理論の精度

式(11)は、ガラスが非圧縮性の粘性流体であると同時に、ポアソン比 ν (≈ 0.5)の弾性体であるというような矛盾した仮定を含んでいる。したがって計算と実測とが完全に一致するとは予期されない。しかし筆者の経験によれば、定性的な合致はかなり良いようであった。定量的には多少の不一致が見られ、これらの一部は μ , k_2 がガラスの熱履歴により変動すること等により説明できる。また実験誤差、計算誤差の影響もあるが不一致の完全な説明を興えるにはさらに研究が必要と思われる。以下に二三の実験結果を述べ考察を加えて見たい。

[3] 実験結果と考察

3.1 試料ガラスおよび金属

使用したガラスと金属の特性を表1に示す。徐冷点、歪点は前報で測定したものである⁽¹⁸⁾。真空管材料規格⁽¹⁶⁾によって測ったガラスの熱膨張曲線を図8に示す。金属の膨張曲線も添えてある。

表1 封着用ガラス、金属とそれらの二三の性質

Specifications and some properties of glasses and metals

(a) Specification of glasses

W-glass	Soda-lead-borosilicate glass for tungsten sealing
M-glass	Soda-borosilicate glass for molybdenum sealing
B-glass	Soda-lime-magnesia glass for lamp and tube bulbs
P-glass	Lead-potash-soda glass for dumet sealing
S-glass	Barium-lead-potash-soda glass for dumet sealing

(b) Some viscosity data and photo-elastic constants of glasses

	annealing point T_a ($^\circ\text{C}$)	approx. strain point T_{st} ($^\circ\text{C}$)	transformation point T_g ($^\circ\text{C}$)	photo-elastic const. ($\text{mp}\cdot\text{cm}/\text{kg}$)
W-glass	517	478	470	3.6
M-glass	467	425	430	4.0
B-glass	512	465	506	2.4
P-glass	437	386	430	3.0
S-glass	447	398	430	2.7

(c) Specification of metals

Tungsten
Molybdenum
Iron-Nickel-Chrom alloy

3.2 測定方法

金属線と厚肉ガラス管とで円筒形封着体を作り、その内部応力を光弾性的に測定した。軸に平行に通過する偏光を用い、式(4)により A_2 が算出される。また軸に垂直、金属線にすれすれに通過する光と式(2)により C_2 が計算される。封着体は銅心を用いて温度分布を一様にした炉中に入れ、一定速度で温度を変化させながら A_2 , C_2 を求めた。

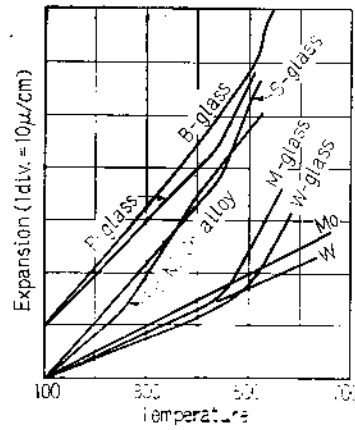


図8 ガラスおよび金属の膨張特性

Thermal expansion characteristics of glasses and metals for sealing

それぞれの収縮曲線から自由収縮差 δ_f を求めると、測定、計算上の誤差が重なり精度が不十分であり、またガラスの膨張、収縮曲線は熱履歴により変わることがあるので、 δ_f は石英ガラス製差動膨張計によって直接に測定した。その場合のガラスの熱履歴は封着体のそれに対応するように与えた。

3.3 タングステン封着

タングステン線とW-ガラス厚肉円筒管とにより

封着体を作り室温まで放冷した。この両端を平らに磨き次のような順序で測定を行った。加熱、冷却速度はすべて $3^\circ\text{C}/\text{min}$ である。第一回： 530°C に短時間保って内部応力を緩和させた後冷却しつつ常温まで A_2 を求める。第二回： 600°C まで加熱しつつ応力が完全に消滅する温度(600°C)まで A_2 を求める。第三回： 600°C から冷却しつつ A_2 を求める。第四回：加熱しつつ C_2 を求める。第五回：冷却しつつ C_2 を求める。

以上の結果から δ_B を算出して図9に掲げた。第一回における T_{e1} は 487°C であるが、第二、三回においても T_{e1} はあまり変わっていない。このガラスは前報⁽¹⁸⁾に述べたように転移点以上に加熱されると珪酸ガラスにしばしば見られるように、構造変化にともなう粘性係数の変化を起こすので、この影響を見るため第一回と第三回とを比較したわけであるが、粘性係数変化による T_{e1} の変動は小さかった。しかしおそらく T_{e2} は第一、三回で差を生じて

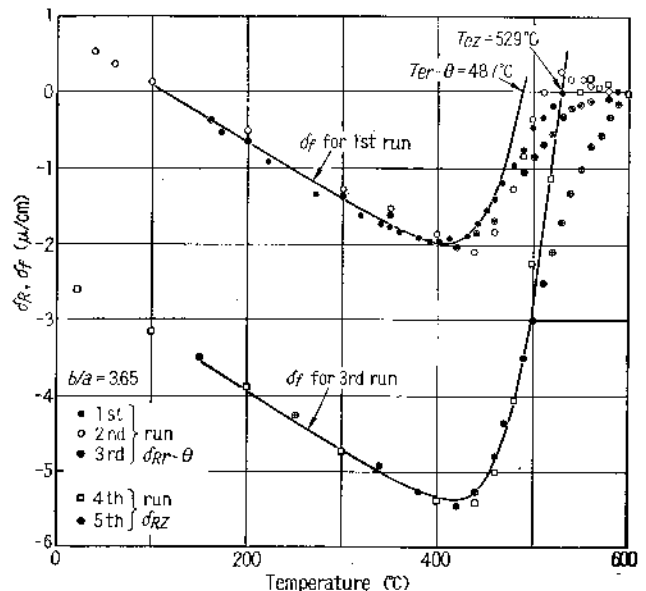


図9 W-ガラスとタングステンとの円筒形封着体中の残存収縮差 — 第一回： 530°C で除重後冷却、第二回： 600°C まで加熱、第三回：冷却、以上 $\delta_{Rr-\theta}$ を観察、第四回：加熱、第五回：冷却、以上 δ_{Rz} を観察 — 加熱および冷却速度はすべて $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Residual differential contraction for radia-tangential (1st-3rd run) and axial (4th-5th run) directions in a W-glass-to-tungsten cylindrical seal — 1st run, cooling after stress release at 530°C ; 2nd run, heating up to 600°C ; 3rd run, cooling; 4th run, heating up; 5th run, cooling. Heating and cooling rates were $3^\circ\text{C}/\text{min}$ in all cases.

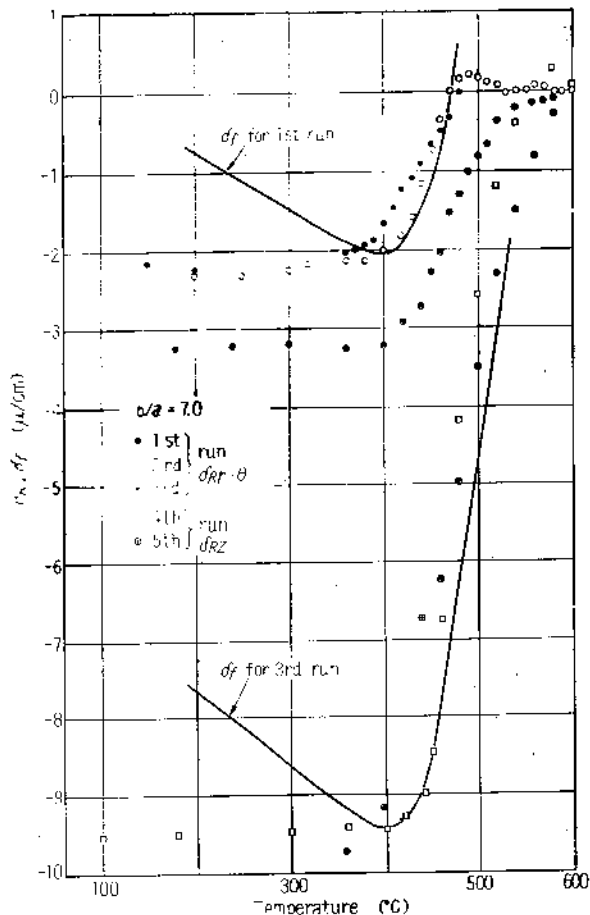


図 10. M-ガラスとモリブデンとの円筒形封着体中の残存収縮差。

第一回：480°Cで徐冷後冷却，第二回：600°Cまで加熱，第三回：冷却，以上 $\delta_{Rr-\theta}$ を観察，第四回：加熱，第五回：冷却，以上 δ_{Rz} を観察，加熱および冷却速度はすべて3°C/min.

Residual differential contraction for radial-tangential (1st-3rd run) and axial (4th-5th run) directions in a M-glass-to-molybdenum cylindrical seal — 1st run, cooling after stress release at 480°C; 2nd run, heating up to 600°C; 3rd run, cooling down; 4th run, heating up; 6th run, cooling down.

Heating and cooling rates were 3°C/min in all cases

いるであろう。図9から，第三回の終了時には $T_{cr-\theta} \approx 487^\circ\text{C}$ ， $T_{cs} \approx 529^\circ\text{C}$ となっていることがわかる。その結果 $\delta_{Rr-\theta} > 0$ であるにもかかわらず $\delta_{Rz} < 0$ となっていて，たとえば通常の封着試験のように $P_z = C_z$ を測定して P_r ， P_θ または A_z を推定する方法は適用できないこととなる。 T_{cs} ， $T_{cr-\theta}$ の値は表1の T_a ， T_{st} と図6の結算結果とを比べて見ると，定性的には予想された温度に近い。

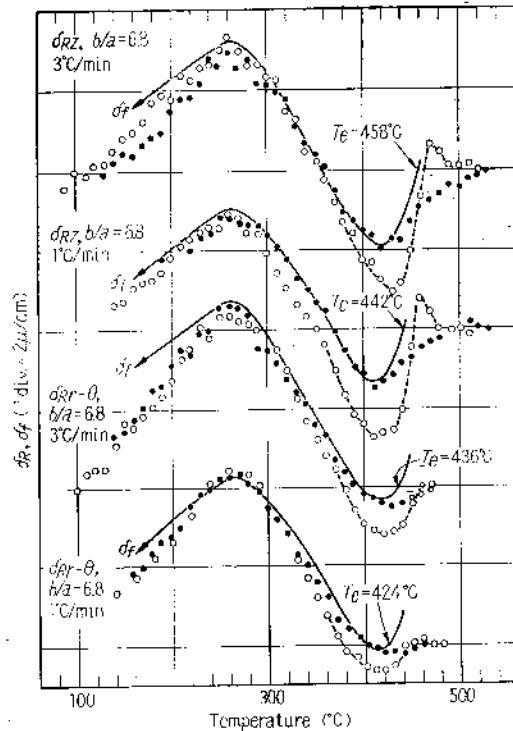
3.4 モリブデン封着

モリブデン線とM-ガラスとから封着体を作り，第一回から第五回まで測定を繰り返した。第一回の徐冷点温度を480°Cにえらんだ以外は3.3の場合とまったく同様である。

この封着体では400°C以下における δ_r と δ_z との対応がつかなかった。このガラスは軟化温度域において分相が著しく，転移域においては応力を受けつつ固化するために，光弾性効果以外の複屈折を生ずるものと推測される⁽¹¹⁾。したがって δ_z の正確さに疑があり T_a も精密に定められない。しかし結果を一応図10のように書いて見ると，分相による粘性係数変化のため，第一回と第三回とは $T_{cr-\theta}$ が約20°C異なっており，また第三回測定終了時には T_{cs} が $T_{cr-\theta}$ より約50°C高くなっている。 P_r ， P_θ と P_z とはやはり比例していない。

3.5 Fe-Ni-Cr合金の封着

Fe-Ni-Cr合金とS-ガラスとから4個の封着体を作り，温度変化



Residual differential contractions in S-glass-to-Fe-Ni-Cr alloy cylindrical seals for radial-tangential and axial directions during cooling and successive heating with the rates of 3°C/min and 1°C/min

●: cooling, ○: heating

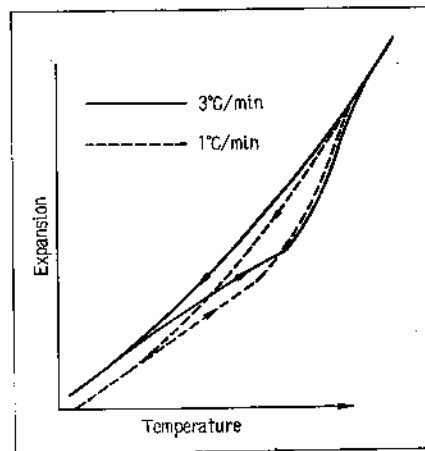


図 12. P-およびS-ガラスの転移域において見られる熱膨張の熱履歴および熱的余効現象の説明図

Schematic representation of thermal hysteresis and after-effect in thermal expansion curves such as seen by P-and S-glass in their transformation ranges

張曲線が熱履歴，加熱，冷却速度により変化すること等が考えられる⁽¹²⁾。図11の δ_r は第一回の冷却時に対応するものを記入した。 T_{so} は徐冷点よりやや高く， $T_{cr-\theta}$ がやや低いこと，冷却速度が小さいと T_g が低下することは理論的に予想されたことと一致する。

このガラスと，3.3，3.4の硼珪酸ガラスとの応力発生の様子はかなり異なっている。これは自由収縮差の差異にもよるが，また前報⁽¹³⁾でも注意したように硼珪酸ガラスは転移点と徐冷点あるいは T_g よりかなり低いのに対し，軟質ガラスでは転移点と徐冷点が近いことが主な理由である。この事情はガラス，金属の膨張曲線から封着の良否を判定しようとするときに考慮すべきであろう。

図 11. S-ガラスと Fe-Ni-Cr 合金との封着体中において，3°C/min および 1°C/min で冷却および加熱した時，半径-切線方向および軸方向に生ずる収縮差。

●: 冷却時
○: 加熱時

の速度を1°C/min および3°C/minとした場合の $\delta_{Rr-\theta}$ と δ_{Rz} とをそれぞれ測定した(図11)。いずれも十分高温から常温付近まで冷却した後再加熱してある。 δ_{Rz} は380°Cないし430°Cにおいて履歴曲線を示している。この原因としては，ガラスの転移に伴ない発熱あるいは吸熱が生ずること⁽⁶⁾，図12に定性的に示したようにガラスの膨