Fe-Cr, Fe-NiおよびFe-Ni-Co封着合金の熱膨張係数について

加藤哲男*, 関尾 勲**

On the Thermal Expansion Coefficients of Fe-Cr, Fe-Ni and Fe-Ni-Co Sealing Alloys

Tetsuo Katô and Isao Sekio

Synopsis

The influence of composition upon the coefficients of thermal expansion of Fe-Ni-Co, Fe-Cr and Fe-Ni sealing alloys was investigated.

The results obtained are as follows:

(1) The average coefficient of thermal expansion of 13~28% Cr-Fe alloys gradually decreases as Cr amount increases and the decreasing rate around 17% Cr and 27% Cr is less than 0.20×10^{-6} per Cr 1%.

(2) The change of average coefficient of thermal expansion of Fe-Ni alloys around 42% Ni increases as much as 0.5×10^{-6} per Ni 1% in the case of 30~300°C.

(3) The average coefficient of thermal expansion around 52% Ni shows a monotonous increase for Ni content in any temperature range up to 650°C and it is about 0.4×10^{-6} Ni 1%.

(4) The influence of C upon the average coefficient of thermal expansion of 29Ni-17Co-Fe practical alloy can almost be ignored as the composition change is actually extremely small, but the influence of Si and Mn shows such values that cannot be ignored.

(5) The average coefficient of thermal expansion around 29Ni-17Co-Fe alloy composition rises according to the increase of Ni and Co. And the increasing rate is 0.5×10^{-6} (30~400°C) and 0.3×10^{-6} (30~450°C) per Ni 1% and 0.3×10^{-6} (30~400°C) and 0.1×10^{-6} (30~450°C) per Co 1% respectively.

1. 緒 言

封着合金は以前から電子工業の分野で真空管、ブラウン管、蛍光灯などの気密封止に使われているが、最近では集積回路の基板やリードリレーなどの情報産業の分野にも用いられるようになり、今後ますます用途の拡大および需要の増大が期待されている。

従来封着合金はガラスに封着して使用されるため、

ガラスとのぬれ性が良いこと、展延性に富み、かつ機械加工性が良いこと、ガス放出が少ないことなどの特性が要求されるが、なかでも熱膨張係数がガラスのそれに近いことがとくに重要であり、このことはセラミックスと封着する際にも同様大切な条件となっている¹⁾。

封着合金は目的に応じて数種の成分の材料が使用されているが、特性上からいずれもプラズマ誘導炉溶解²⁾に適した材料と考えられる。そこで同溶解による製造試作を開始することにしたが、その熱膨張係数はいずれも化学成分に依存するため、使用目的に応じた適切な材料を得るにはまず成分と熱膨張係数との関係を充分は握る必要がある。過去に一部実験結果の報告³⁾、

昭和50年2月15日受付

*大同製鋼(株)研究開発本部中央研究所, 工博

**大同製鋼(株)研究開発本部中央研究所

4) もあるが、それだけでは実用材に対する詳細判断の資料として欠けるので、ASTM 規格などを参考にし、42% Ni-Fe, 50% Ni-Fe, 27% Cr-Fe および 29% Ni-17% Co-Fe (コパール) 封着合金の主成分である Ni, Cr および Co をとりあげ、それら周辺の成分に対する熱膨張係数の変化を調査し、製造上の判断資料を求めることとした。このうちコパールに関してはとくに実用材より試料を採取し、Ni, Co のほかに C, Si, Mn の熱膨張係数に及ぼす影響もあわせて調査した。以下にその結果についてとりまとめて報告する。

2. Fe-Cr系合金の熱膨張係数に及ぼす Cr 成分の影響

2.1 試料と測定方法

供試材は電解 Fe と電解 Cr などを用いて配合し、15 kg の高周波真空誘導溶解炉で溶解した。成分は Cr 量を 12.5% から 28.3% まで変化させて、6 試料溶解した。铸塊は直径 40mm のピレットに鍛造した。これより直径 5mm、長さ 50mm の試料を切出し、900°C で 1hr 真空中で焼なまし、炉冷した後熱膨張係数を測定した。供試

Table 1. Chemical composition of Fe-Cr alloy specimens.

(wt %)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
C - 1	0.03	0.39	0.62	0.005	0.010	0.01	0.24	12.50	0.002
C - 2	0.04	0.36	0.64	0.007	0.009	0.01	0.24	16.40	0.002
C - 3	0.03	0.41	0.68	0.009	0.008	0.01	0.25	18.41	0.002
C - 4	0.03	0.35	0.69	0.011	0.008	0.01	0.26	22.50	0.002
C - 5	0.03	0.40	0.73	0.013	0.008	0.01	0.28	26.32	0.002
C - 6	0.02	0.42	0.73	0.012	0.006	0.01	0.29	28.33	0.002

材の化学分析値を Table 1 に示す。

熱膨張の測定は真空理工製横型熱膨張計 (DL-1500-M, L) により、常温から 600°C の範囲で行った。熱膨張係数は 120°C/hr の速度で升温させた熱膨張曲線から求めた。

2.2 試験結果および考察

測定結果を Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 は Fe-Cr 系合金の 30°C から 600°C までの熱膨張曲線である。熱膨張曲

線はどの Cr 含有量においても、ほとんど直線的にのびており、温度による増加の割合は Cr 含有量による大きい違いがみられない。熱膨張曲線は通常キュリー一点において折点を示し、Fe-Cr 合金においてもすでに測定された例⁴⁾があるが、今回の実験でもキュリー一点が測定温度以下で現われる 26.32% Cr, および 28.33% Cr の両試料には折点がみられた。Fig. 1 に折点を矢印で示してあるが、曲線の湾曲度はきわめて小さい。

Fig. 1. Thermal expansion of Fe-Cr alloys.

Fig. 2. Average linear thermal expansion coefficient of Fe-Cr alloys.

Fig. 2はFe-Cr系合金のCr含有量と30~300°C, 30~400°C, 30~530°Cおよび30~600°Cの平均熱膨張係数との関係を示す。どの温度範囲の平均熱膨張係数もCr含有量の増加につれ、わずかずつ単調に漸減しており、17%Cr近傍における減少の割合はCr1%当り 0.20×10^{-6} 以下である。27%Cr近傍でも減少の割合は小さくCr1%当り 0.10×10^{-6} 以下である。したがって上記の結果からFe-Cr系合金のCr含有量による熱膨張係数の変化はかなり小さく、17%Cr-Feおよび27%Cr-Fe封着合金の製造の際この面からはとくにCr成分を幅狭く規制する必要はないといえる。参考までにASTM F256, F257の封着合金の規格をみると、18%Cr-Fe封着合金の30±5°Cから530±10°Cの熱膨張係数は 11.7×10^{-6} を、また28%Cr-Fe封着合金の場合は 11.4×10^{-6} を越えてはならないとなっているが、Fig. 2からこの規格に対応するCr含

有量をみると、18%Cr-Fe封着合金の場合は16%以上、28%Cr-Fe封着合金の場合は21%以上となり、熱膨張係数の面からみれば、ASTM規格に適合するCr成分範囲はかなり広いといえることができる。

3. Fe-Ni系合金の熱膨張係数に及ぼすNi成分の影響

3. 1 試料と測定方法

供試材はCr成分変化試料を溶解した時に準じ、電解鉄と電解ニッケルなどを用いて配合し溶解した。成分はNi量を34.70%から55.71%まで変化させて13試料溶解した。それからFe-Cr系合金におけると同様に試料を調整し熱膨張係数の測定を行った。供試材の化学分析値をTable 2に示す。

Table 2. Chemical composition of Fe-Ni alloy specimens.

(wt %)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
N - 1	0.002	0.13	0.35	0.003	0.007	<0.02	34.70	<0.02	<0.002
N - 2	0.001	0.06	0.32	0.004	0.007	<0.02	35.77	<0.02	<0.002
N - 3	0.002	0.15	0.32	0.004	0.007	<0.02	37.90	<0.02	<0.002
N - 4	0.002	0.16	0.34	0.006	0.006	<0.02	39.73	<0.02	<0.002
N - 5	0.004	0.17	0.34	0.006	0.007	<0.02	40.78	<0.02	<0.002
N - 6	0.002	0.17	0.35	0.006	0.006	<0.02	41.86	<0.02	<0.002
N - 7	0.003	0.16	0.36	0.006	0.006	<0.02	42.92	<0.02	<0.002
N - 8	0.002	0.16	0.35	0.004	0.006	<0.02	45.84	<0.02	<0.002
N - 9	0.003	0.18	0.35	0.006	0.005	<0.02	49.67	<0.02	<0.002
N - 10	0.004	0.14	0.34	0.006	0.005	<0.02	51.22	<0.02	<0.002
N - 11	0.003	0.15	0.37	0.006	0.005	<0.02	52.43	<0.02	<0.002
N - 12	0.003	0.14	0.33	0.006	0.006	<0.02	53.96	<0.02	<0.002
N - 13	0.002	0.14	0.35	0.004	0.004	<0.02	55.71	<0.02	<0.002

3. 2 試験結果および考察

測定結果をFig. 3, 4に示す。Fig. 3はそのうち35.77, 40.78, 42.92および53.96%Ni-Fe合金の30°Cから550°Cあたりまでの熱膨張曲線である。Fe-Ni系合金の転移温度はNi含有量の増加につれ高くなり、また転移温度で生ずる曲線の傾きの変化はNi含有量が多くなるにつれ小さくなっている。53.96%Niの場合熱膨張曲線は測定範囲内で転移点が認められず、ほぼ直線状になっている。

Fig. 4はNi含有量と平均熱膨張係数との関係であ

る。30~100°Cの平均熱膨張係数の極小値は36%Ni付近にあるが、30~300°Cの場合は39.5%Ni、30~450°Cの場合は42.2%Niと高Ni側に移行し、かつ極小値が高くなって、極小近傍における熱膨張係数の変化がゆるやかになっている。そのため、42%Ni近傍の平均熱膨張係数の値は30~300°Cの場合、Ni量1%当り約 0.5×10^{-6} と大きく増加するとき変動となるが、30~450°Cの場合は見掛け上ほとんど変動しないようになる。52%近傍ではNi量の増加につれ、平均熱膨張係数は各温度範囲で増加しており、30~450°Cおよび30~500°C

の場合Ni1%当りの増加はどちらも約 0.4×10^{-6} である。これらを Table 3 に示す ASTM (F30) および電子材料工業会の規格 (EMAS 1002) と対比してみると 42% Ni-Fe 封着合金の熱膨張係数は ASTM の場合非

常に狭く規定されており、この規格に入るためのNi含有量は約40.4~41.6%とかなり狭くしなければならない。電子材料工業会の規格に入るためのNi含有量は約41.0~43.0%である。

Fig. 3. Thermal expansion of Fe-Ni alloys.

Fig. 4. Average linear thermal expansion of Fe-Ni alloys.

Table 3. Standards of linear thermal expansion coefficients of Fe-Ni and Fe-Ni-Co sealing alloys.

Alloy	Standard	Average linear coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)				
		30~300°C	30~330°C	30~400°C	30~450°C	30~550°C
42Ni-Fe	ASTM F30	4.0~4.7			6.7~7.4	
	EMAS*		4.5~6.0			
52Ni-Fe	ASTM F30				9.6~10.1	10.2~10.7
	EMAS			9.2~10.4		
29Ni-17Co-Fe (Kovar)	ASTM F15			4.6~5.2	5.1~5.5	
	EMAS			4.5~5.2	5.0~5.5	

*Electronic Materials Manufacturers Association Standard (EMAS 1002)

52% Ni-Fe 封着合金の場合は ASTM の規格に入るためのNi含有量は30~450°Cの場合50.7~51.7%, 30~550°Cの場合51.4~53.4%である。この両方に入るためのNi含有量をとると51.4~51.7%と、ほぼNiの分析誤差に匹敵するような狭い成分範囲となってしまう。電子材料工業会規格に入るためのNi含有量は49.7~52.4%となっている。

4. Fe-Ni-Co合金の熱膨張係数に及ぼすNiおよびCo成分の影響

4.1 試料と測定方法

試料は電解鉄、純ニッケルおよび純コバルトを用いて配合しこれまでに準じて調整した。成分はNi量を26.5%から30%まで、Co量を15%から18.5%まで変化させ、13

試料とした。試料の化学分析結果を Table 4 に示す。直径 5mm, 長さ 80mm の試片と断面 3mm 角, 長さ 1mm の試片を切出し, 900°C, 1hr の真空焼なましの後それぞれ熱膨張係数とキュリー温度を測定した。また ASTM

(F15) の γ - α 変態試験にしたがって, 熱膨張測定試片を過剰のドライアイスの入ったアセトン (-78.5°C) に 4hr 浸漬した後マイクロ組織を調査した。キュリー温度の測定は振動試料型磁力計で行なった。

Table 4. Chemical composition of Fe-Ni-Co alloy specimens. (wt %)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Al
N C - 1	0.002	0.06	0.28	0.004	0.008	<0.02	27.82	17.13	<0.002
N C - 2	0.002	0.13	0.27	0.004	0.007	<0.02	28.66	17.13	<0.002
N C - 3	0.002	0.12	0.26	0.004	0.008	<0.02	29.63	17.04	<0.002
N C - 4	0.002	0.13	0.27	0.004	0.006	<0.02	28.72	16.23	<0.002
N C - 5	0.002	0.10	0.27	0.004	0.008	<0.02	28.70	17.56	<0.002
N C - 6	0.002	0.07	0.27	0.007	0.011	<0.02	27.66	16.28	<0.002
N C - 7	0.002	0.10	0.28	0.007	0.008	<0.02	27.52	17.48	<0.002
N C - 8	0.002	0.12	0.27	0.007	0.010	<0.02	26.63	16.88	<0.002
N C - 9	0.002	0.12	0.27	0.006	0.008	<0.02	29.89	16.16	<0.002
N C - 10	0.003	0.12	0.26	0.007	0.008	<0.02	29.34	17.75	<0.002
N C - 11	0.002	0.11	0.27	0.005	0.008	<0.02	29.27	14.85	<0.002
N C - 12	0.002	0.14	0.27	0.005	0.007	<0.02	28.71	18.50	<0.002
N C - 13	0.003	0.13	0.26	0.005	0.008	<0.02	30.38	17.35	<0.002

4. 2 試験結果および考察

Fig. 5-a に Co 量が 17% とほぼ一定とした場合における, Ni + Co 量と 30~400°C および 30~450°C の平均熱膨張係数との関係を示す。Fig. 5-b に Ni 量が 29% とほぼ一定とした場合における Ni + Co 量と 30~400°C の平均熱膨張係数との関係を示す。Co 17% はほぼ一定の場合において Ni 量により熱膨張係数は大きく変化している。Ni + Co 量が 43.51% のとき $10.5 \times 10^{-6}/$

°C (30~400°C) および $10.6 \times 10^{-6}/$ °C (30~450°C) と高いが, Ni 量の増加とともに減少して Ni + Co 量が 45.79% になると, $4.68 \times 10^{-6}/$ °C (30~400°C) および $5.25 \times 10^{-6}/$ °C (30~450°C) と半分近くまでに低くなっている。しかし, その後は一転して急に Ni + Co 量の増加につれ上昇し, 上昇率は Ni + Co 1% に対し約 0.8×10^{-6} (30~400°C) および 0.5×10^{-6} (30~400°C) となっている。

Fig. 5. Average linear thermal expansion coefficient of Fe-Ni-Co alloys.

Ni 29% は一定の場合において Co 量変化により、熱膨張係数は Ni 変化の場合のように大きくは変化せず、Co の増加によりほぼ直線的に上昇し、Ni+Co 1% に対し約 0.5×10^{-6} ($30 \sim 400^\circ\text{C}$) および 0.2×10^{-6} ($30 \sim 450^\circ\text{C}$) の増加となっている。

Photo. 1 に 900°C 、1 hr の真空焼なましの後過剰の

ドライアイスの入ったアセトン (-78.5°C) に 4 hr 浸漬したときの試料のマイクロ組織を、Fig. 6 にこの浸漬試験によりマイクロ組織が γ 単一相であった領域と、 γ 相中に α 相の析出した領域とを Ni, Co 成分によって区分した図をそれぞれ示す。

Ni 29.34%, Co 17.75%

Ni 29.63%, Co 17.04%

Ni 28.66%, Co 17.13%

Ni 28.72%, Co 16.23%

Ni 27.82%, Co 17.13%

Ni 27.66%, Co 16.28%

Photo.1. Microstructures of Fe-Ni-Co alloys chilled in acetone with an excess of dry ice (-78.5°C) for 4 hr.

Fig.6. The microstructure of Fe-Ni-Co alloys chilled in acetone with an excess of dry ice for 4 hr.

Fig. 6 において Ni 29% 以上、Co 16% 以上の領域の試料のマイクロ組織は γ 相だけから成っているが、Ni 28.6% 以下、Co 17.5% 以下の領域の試料には微細な針状の α 相が析出しているのがみられる。このうち Ni が 27.82% 以下の領域では Co 量に関係なくマイクロ組織は α 相がほぼ全面にわたって析出した状態になっている。この状態では熱膨張係数が異常に大きくなり、これが封着性悪化の原因となるため、コバルトは α 相がまったく現われない Ni 29% 以上、Co 16% 以上の領域に入る組成であることが必要である。

Fig. 7 にキュリー温度と Ni+Co 量との関係を示す。キュリー温度は Ni+Co の増加につれほぼ直線的に上昇しており、この両者の関係を一次の回帰式を使って

求めてみると、(1)式のようになった。これによるとNi+Co 1%の増加に対するキュリー温度の上昇は約17.6℃である。

$$T_c = 17.55(Ni + Co) - 378.11 \quad (1)$$

ただし T_c : キュリー温度(℃)

Ni+Co: Ni+Co 含有量(%)

Fig.7. Curie temperature of Fe-Ni-Co alloys.

Fig.8に転移点がみられる熱膨張曲線とはほぼ直線的に上昇している熱膨張曲線の例を示す。

(a)は α 相がほぼ全面に析出している試料の熱膨張曲線であるが、温度の上昇とともにほぼ直線的に上昇し、キュリー温度以下の熱膨張率は大きい。(b)は α 相が析出していない試料の熱膨張曲線であるが転移がめいりように現われ、キュリー温度以下の熱膨張率は小さくなっている。

Fig.8. Thermal expansion of Fe-Ni-Co alloys.

5. 29.5Ni-17Co-Fe合金(コバル)の熱膨張係数に及ぼす成分の影響

つづいて29.5Ni-17Co-Fe合金(コバル)の実用材を対象として、熱膨張係数と成分との関係を調査した。

5.1 試料と測定方法

供試材としては500kgのプラズマ誘導炉によって溶解した50チャージを対象とし、造塊、圧延後のピレットより直径5mm、長さ80mmの熱膨張測定試片を切出し、前と同様熱処理の後、熱膨張係数を測定した。対象としたコバルの標準組成(%)はC 0.01, Si 0.15, Mn 0.38, Ni 29.5, Co 17.0である。

5.2 試験結果および考察

熱膨張係数の測定結果と主要成分との関係を統計的に処理し、つぎの実験式を得た。

$$\begin{aligned} \alpha \times 10^6 = & 1680(C - 0.013)^2 - 11.75(Si - 0.102)^2 \\ & + 3.172(Mn - 0.381)^2 - 3.273Ni \\ & + 0.0622Ni^2 + 1.216Co - 0.035Co^2 \\ & + 0.0081Ni \cdot Co + 32.77 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \alpha \times 10^6 = & 483(C - 0.009)^2 - 6.796(Si - 0.167)^2 \\ & + 1.029(Mn - 0.244)^2 - 3.290Ni \\ & + 0.0854Ni^2 + 3.865Co - 0.0378Co^2 \\ & - 0.0863Ni \cdot Co + 16.56 \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、(2)式の α は30~400℃の平均熱膨張係数(1/℃)、(3)式の α は30~450℃の平均熱膨張係数(1/℃)を示し、成分は重量百分率であらわしている。

実験式(2)、(3)より標準組成近傍におけるC、SiおよびMnの0.1%の変化に対する平均熱膨張係数の変化を求めた。その結果をTable.5に示す。表においてC

Table 5. Effect of minor constituents on the linear thermal expansion coefficients of Fe-Ni-Co sealing alloy. ($\times 10^{-6}$)

Change in composition	Temperature range	
	30 ~ 400℃	30 ~ 450℃
Addition of 0.1% C	+ 0.10	+ 0.30
Addition of 0.1% Si	- 0.15	+ 0.04
Addition of 0.1% Mn	0	+ 0.03

+ Signifies an increase

0.1%当りの熱膨張係数の変化の割合は大きい方が0.30 $\times 10^{-6}$ であるが、C含有量は通常0.02%以下と低いので實際上C成分の変動による熱膨張係数の変化は0.02 $\times 10^{-6}$ を越えることはない。SiおよびMnの場合は成分変動幅を0.2%以下にしても熱膨張係数はそれぞれ

0.3×10^{-6} , 0.1×10^{-6} は変化する可能性がある。

Fig. 9, 10に(2), (3)式を使ってNi以外の成分を一定として求めた熱膨張係数とNi成分との関係およびCo以外の成分を一定として求めた熱膨張係数とCoとの関係をそれぞれ示す。Fig. 9よりC, Si, MnおよびCo(17%)一定の場合の熱膨張係数は、Niの増加にしたがい単調に増加しており、Ni 29.5%近傍における増加の割合はNi 1%当り 0.5×10^{-6} (30~400°C) および 0.3×10^{-6} (30~450°C) となっている。Fig. 10をみるとC, Si, MnおよびNi(29.5%)一定の場合熱膨張係数はCoの増加によりほぼ漸増しており、Co 17.0%近傍における増加の割合はCo 1%当り 0.3×10^{-6} (30~400°C) および 0.1×10^{-6} (30~450°C) となっている。

Fig. 9. Influence of nickel on the average linear thermal expansion coefficient of Fe-Ni-Co alloy with 17% of cobalt.

Fig. 10. Influence of cobalt on the average linear thermal expansion coefficient of Fe-Ni-Co alloy with 29.5% of nickel.

つぎに Table 2 の ASTM (F15) および電子材料工業会(EMAS 1001)の熱膨張係数の規格に入るNi, Co成分範囲を(2), (3)式と熱膨張係数の実測値から求めてみると、ASTMの場合はNi 29.2~30.3%, Co 16.5~17.2%と非常に狭い。電子材料工業会規格の場合はNi 28.9~30.0%, Co 16.1~17.6%となっている。

6. 総 括

以上Fe-Cr系, Fe-Ni系およびFe-Ni-Co封着合金について、それぞれCr, NiおよびCo成分と熱膨張係数との関係を調べ、さらにFe-Ni-Co合金(コパール)については実用材における主要成分と熱膨張係数との関係の調査を行い、つぎのような結果を得た。

(1) 13~28% Cr-Fe合金の平均熱膨張係数はCr量の増加につれ、ほぼ直線的に漸減している。17%Crおよび27%Cr近傍での減少割合は、Cr 1%当り 0.20×10^{-6} 以下と小さい。

(2) 42%Ni近傍における平均熱膨張係数の変化はきわめて大きく、30~300°Cの場合Ni 1%当り 0.5×10^{-6} の増加となっている。

(3) 52%Ni近傍における熱膨張係数の変化は650°Cまでのいずれの温度範囲の場合もNi含有量に対して単調増加で、1%当り約 0.4×10^{-6} となっている。

(4) Fe-Ni-Co合金の熱膨張係数はCo 17%ほぼ一定の時、Ni+Co量が約45.8%を境として低い方へ減少すると急激に増大するが、Ni+Co量が45.8%より増加する時は一転して漸増している。

(5) Ni 29%以上、Co 16%以上の成分領域のFe-Ni-Co合金試料には α 変態組織がまったく現われなかったが、Ni 27.82%以下、Co 17.48%以下の成分領域の試料には α 相がほぼ全面にわたって現われる。この場合熱膨張係数が異常に高くなり、封着事故の原因となる。

(6) コパール実用材の熱膨張係数に及ぼすCの影響はC含有量が通常0.02%以下と低いので、ほとんど無視できるが、SiおよびMnの影響は無視できない値となっている。

(7) コパール組成近傍における合金の熱膨張係数はNiおよびCoの増加により上昇し、その割合はNi 1%当り 0.5×10^{-6} (30~400°C) および 0.3×10^{-6} (30~450°C), Co 1%当り 0.3×10^{-6} (30~400°C) および 0.1×10^{-6} (30~450°C) となっている。

終わりに熱膨張係数の測定に関して有益な助言をして頂いた、大同製鋼中央研究所第3研究室 菱川敏雄研究員、ならびに熱膨張係数の測定を担当された同所第7研究室 長島徹氏に謝意を表する。

(文 献)

- 1) Partridge, J.H., "Glass to Metal Seals" (1949) Soc. Glass Tech., Sheffield England.
- 2) 野田, 浅田, 江口, 足立, 林: 電気製鋼, 41 (1970) 4, 267
- 3) 丹治, 白川: 日本金属学会誌, 34 (1970), 228

4) 増本, 沢谷, 菊地: 日本金属学会誌, 34 (1970), 847

(付 記)

熱膨張測定法の検討

29Ni-17Co-Fe 合金を使って熱膨張係数の測定法の検討を行った結果を付記する。

(1) 装 置

真空理工機製横型熱膨張計 (DL-1500-M, L) を使用した。装置の測定原理図を Fig. 11 に示す。試料寸法は直径 5 mm, 長さ 20~80 mm, 測定温度範囲は室温~1,000°C, -155~300°C で、不活性ガスおよび真空中においても測定が可能である。

Fig. 11. Schematic illustration of the dilatometer.

(2) 白金標準試料による測定値の検討

熱膨張係数測定の標準として白金試料を用いることにし、25°C から 500°C まで測定し、25°C から各温度までの範囲の熱膨張係数の変化を求めた。ASTM (E228) に記載されている値と比較して Fig. 12 に示す。100°C までの測定値との間にわずかな差がみられるが、300°C 以上までの範囲では傾向がよく一致している。この値を熱膨張係数の標準値として採用することにした。

Fig. 12. Relation between the temperature from 25°C to and the average coefficient of linear thermal expansion of pure platinum.

(3) くり返し測定精度

同一溶解材から試料を 5 個採取し、900°C, 1 hr の真空焼なましの後平均熱膨張係数を求めた。その結果を Table 6 に示す。測定値の標準偏差は 30~400°C の場合 0.018×10^{-6} , 30~450°C の場合は 0.020×10^{-6} で

あった。

Table 6. Thermal expansion of a 29Ni-17Co-Fe alloy. (five specimens)

	Average coefficient of thermal expansion $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	
	30 ~ 400°C	30 ~ 450°C
	4.73	5.11
	4.71	5.10
	4.74	5.12
	4.73	5.12
	4.72	5.13
Av. value	4.73×10^{-6}	5.12×10^{-6}
Standard deviation	0.018×10^{-6}	0.020×10^{-6}

(4) 熱処理による影響

ASTM (F15) において試料の前熱処理は水素中で 900°C, 1 hr 加熱し、つぎに 1,100°C, 15 min 加熱してから 200°C まで 5°C/min 以下の速さで冷却すると規定されているが、900°C, 1 hr の真空焼なましによる代替を検討した。

溶解の違う 5 試料を上記 2 方法で焼なましてから熱膨張係数を測定し、測定値の前熱処理による差を求めた。その結果を Table 7 に示す。両者の差は 30~400°C の場合 0.01×10^{-6} , 30~450°C の場合 0.02×10^{-6} で、これはくり返し測定精度以内の値であり、これにより前熱処理条件として 900°C, 1 hr を採用することとした。

(5) 加熱曲線と冷却曲線から求めた場合の測定値の比較

溶解の違う 5 試料を使って 2°C/min の昇温および降温速度における加熱および冷却曲線から熱膨張係数を求めた。その結果を Table 8 に示す。両者の差は 30~400°C の場合 0.03×10^{-6} , 30~450°C の場合 0.02×10^{-6} であった。差はほとんどないのでこの結果より測定時間の短縮を考慮し、加熱曲線より熱膨張係数を求めることとした。

Fig. 13. Relation between the heating rate and average coefficient of linear thermal expansion of a 29Ni-17Co-Fe alloy.

(6) 昇温速度の影響

測定の際の昇温速度を変化させて熱膨張係数を求め測定値に及ぼす影響を調査した。測定結果をFig. 13に

示す。昇温速度を6°C/min以下とすれば速度の影響がなくなった。諸条件を考慮し、昇温速度として2°C/minを採用することとした。

Table 7. Thermal expansion coefficients of 29Ni-17Co-Fe alloys.

Sample No.	Average coefficient of thermal expansion $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$					
	30~400°C			30~450°C		
	Vacuum annealing 900°C×1hr	Hydrogen annealing 900°C×1hr 1150°C×15min	diff.	Vacuum annealing 900°C×1hr	Hydrogen annealing 900°C×1hr 1150°C×15min	diff.
1	4.89	4.91	0.02	5.12	5.15	0.03
2	4.93	4.94	0.01	5.15	5.17	0.02
3	4.98	4.98	0.00	5.23	5.25	0.02
4	4.70	4.71	0.01	5.03	5.04	0.01
5	4.81	4.81	0.00	5.10	5.12	0.02
Av. diff. 0.01×10^{-6}			Av. diff. 0.02×10^{-6}			

Table 8. Thermal expansion coefficients from the heating and cooling curves.

Sample No.	Average coefficient of thermal expansion $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$					
	30~400°C			30~450°C		
	Heating	Cooling	diff.	Heating	Cooling	diff.
1	4.89	4.92	0.03	5.12	5.15	0.03
2	4.93	4.95	0.02	5.15	5.17	0.02
3	4.98	5.01	0.03	5.23	5.26	0.03
4	4.70	4.75	0.05	5.03	5.05	0.02
5	4.81	4.84	0.03	5.06	5.07	0.01
Av. diff. 0.03×10^{-6}			Av. diff. 0.02×10^{-6}			