に対しもっとも明白な相関関係を示すものは Na_2O 含有率で、 Na_2O 含有率が高いほど軟化点は低くなる。また、松脂岩の加熱減量曲線と真珠岩のそれを比べると、松脂岩は脱水速度が大きい、これは松脂岩における H_2O の結合状態が弱いためである。

3) 松脂岩の焼成結果によれば、焼成温度としては軟化点以上で約 1200°C を要し、焼成時間は 15 秒が適当である。この場合、原石中に残る残留応力の除去と余分な揮発水分を調節するために予備加熱が必要である。予備加熱としては温度 450°C 、保持時間 2~10 分が適当である。また、粒径は実験範囲内では粒径の大きいものほどよく膨脹する。たとえば、最大粒径 2 mm の松脂岩を 450°C で 5 分間予備加熱を行ない、次いで 1200°C で 15 秒間焼成すれば焼成物の嵩比重は 0.06 kg/l の値を得た。

松脂岩の組成の膨脹率に対する影響としては、特に原石中の Na_2O 含有率に支配され、 Na_2O 含有率が多いほどよく膨脹する。膨脹の機構からも明らかのように原石の軟化温度が影響を与えるものと考えられる。

終りに本研究の試料採取にあたり種々御教示と御便宜を賜った元横田鉱業所長渡辺開氏、同所採鉱課長三木勝郎氏および探査係長平林武雄氏に対し、また実験を行なうにあたり種々御

教示を賜った東京工大地学教室浜野健也氏、日本曹達(株)会津工場元研究課長永田文雄氏に対し、また実験に協力された小荒井智夫氏に対し、また本研究の発表を許可された日本曹達株式会社当局に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 工業技術院地質調査所, 日本鉱産誌 **BIV**, 168-182(1953)
- 2) 浜野健也, 大場立夫, 大西紀子, 福島県横田 田子倉付近の天然質ガラス岩について, 窯協, 東海支部研究発表会, 1961 年 11 月 9 日
- 3) 大場立夫, 浜野健也, 大西紀子, 福島県横田, 田子倉松脂岩の加熱性状について, 窯協 東海支部研究発表会, 1963 年 10 月 31 日
- 4) C.M. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 121-28(1951)
- 5) J.B. Murdock and H.A. Stein, *Trans. A.I.M.E.*, **187**, Jan. (1950).
- 6) 浜野健也, 窯協, **67**, 124-134 (1959).
- 7) W.D. Keller and E.E. Pickett, *Am. J. Sci.*, **252**, 87-98 (1954).
- 8) E.G. King, S.S. Todd and K.K. Keller, *U.S. Bur Mines Repts. Invests*, No. 4394, 13 pp (1948).
- 9) H. Saucier, *Bull. Soc. Franç. Mineral.*, **75**, 246-94 (1952).
- 10) E. Rammner, *VDI Verfahrenstechnik*, [5] 161~68.
- 11) J.B. Fourier, *Theorie Analytique de la Chaleur* Paris (1822).
- 12) R.D. Hill, *Const. Rev.*, **26** [3] 32-4.

(5/18/64 受付)

銅を心金とした複合封入線の封着特性

岸 井 貴・浅 井 孝 夫・桜 井 潤 治

(東京芝浦電気株式会社)

Sealing Characteristics of Composite Lead-in Wires with Copper Core.

By

Toru KISHII, Takao ASAI, and Junji SAKURAI

(Tokyo Shibaura Electric Company, Kawasaki, Japan.)

Following the theory proposed by Dr. Takagi (*Toshiba Review*, **5**, 149 (1950)), sealing characteristics were calculated for composite lead-in wires with copper core. The following items were treated in this paper, i.e. thermal expansion of wire, stresses in glass-to-metal cylindrical seal and stress release in seal by viscous flow of glass, and results were shown graphically. Plasticity and compressibility of copper were taken into consideration.

Experiments on wires with cores occupying about 1/10 of total cross sectional areas showed that effects of copper core on sealing stresses are rather small compared with theoretical estimations. According to the author's opinion, this may be explained by change or lowering of elastic moduli and yield strength of copper at high temperature or by end effect in seals.

[Received June 25, 1964]

I. は し が き

銅のように塑性変形しやすい金属を他の金属と組み合わせると、新しい封着特性を持つ管用封入線ができる場合がある。鉄-ニッケル合金に銅をかぶせたものは、ジ

ュメット線として多量に使われる。銅は熱と電気の伝導度を高めるので、封入線として都合よい。最近、銅を中心とした封入線が報告されているので¹⁾、その特性を理論的に検討し、その結果を実験と比べて見た。

II. 理論的計算の概要

図-1 のように、塑性材料 (I: 銅) と弾性材料 (II: 鉄系合金), (III: ガラス) とが同心的に封着されたものを考える。

これらに関する量を添字 1, 2, 3 でそれぞれ区別する。ひずみを e , 応力を P とし、半径, 切線および軸の 3 方向を添字 r, θ, z で示し、伸長または張力を正号にとる。ポアソン比を σ , 圧縮の弾性率を κ , 膨脹係数を k , 軸からの距離を r , 半径方向の変位を u , 温度変化を τ とする。

Fig. 1. Construction of cylindrical seal composed of (I) plastic material (Cu), (II) elastics alloy and (III) glass.

A, B, C は弾性理論

から積分常数として導入される係数である。封着体は軸方向に無限に長く、すべての現象は軸対称でかつ軸方向には一様であるとする。温度は封着体全体にわたって均一だとする。このように仮定すると、 e_z は封着体全体にわたり一定であると考えられるから、常数のように取り扱い、添字 1, ... は省く。

以上の仮定に従い、高木の理論¹⁾によって計算する。計算の手法は解説されたことがあるので²⁾³⁾ 細部は省略したい。最初に、銅が非圧縮性 ($\kappa = \infty$) だが、降伏強度 P_0 で塑性変形するとして計算し、次に κ が有限の場合について計算する。後者の場合、 $P_0 = 0$ と近似する。

II. 1 銅の非圧縮性を仮定した場合

II.1.1 封着応力 銅が非圧縮性だから

$$e_{r1} + e_{\theta1} + e_z = 3k_1\tau \quad \dots\dots\dots (1)$$

であり、これに軸対称のひずみに関する一般式

$$e_r = \partial u / \partial r, \quad e_\theta = u / r$$

を代入して解くと、 $3k_1\tau - e_z \equiv Q$ として

$$u_1 = (Qr/2) + (C_0/r),$$

$$e_{r1} = (Q/2) - (C_0/r^2), \quad e_{\theta1} = (Q/2) + (C_0/r^2)$$

となる。 $r=0$ で u, e は有限という条件から $C_0=0$, $e_{r1}=e_{\theta1}$ が得られる。

いずれの材料についても

$$e_r = (1/E) \{P_r - \sigma(P_\theta + P_z)\} + k\tau$$

および添字 r, θ, z を循環的に交換した式が成り立つ。 E はヤング率である。ただし塑性材料 (I) では、 σ のかわりに $(1/2)$ を入れ、また E_1 は塑性降伏の条件式

$$(P_{r1} - P_{\theta1})^2 + (P_{\theta1} - P_{z1})^2 + (P_{z1} - P_{r1})^2 = 2P_0^2$$

から定められる量になる。以上の式から

$$Q^* = k_1\tau - e_z \text{ として}$$

$$P_{r1} = P_{\theta1}, \quad P_{\theta1} - P_{z1} = P_{r1} - P_{z1} = E_1 Q^*, \quad P_0^2 = E_1^2 Q^{*2}$$

が導かれる。 $P_{r1}, P_{\theta1}, P_{z1}$ 間の大小関係を調べると

$$e_z \geq k_1\tau \text{ に従い } P_{z1} \geq P_{r1}, P_{\theta1}$$

となるので、 E_1 は正の量であり、

$$E_1 = P_0 / |e_z - k_1\tau| = P_0 / |Q^*|$$

と表わせることがわかる。

軸対称の応力の平衡条件

$$dP_r/dr = (P_\theta - P_r)/r \text{ を使うと}$$

$$dP_{r1}/dr = 0, \quad P_{r1} = \text{const} = P_{\theta1} \equiv A_1$$

と結論され、従って

$$P_{z1} = A_1 \pm P_0, \text{ 複号は } e_z \geq k_1\tau \text{ と同順}$$

である。 P_{z1} は場所によらないから $P_{z1} \equiv C_1$ と置ける。

封着体中の応力分布は

$$P_{r1} = P_{\theta1} = A_1, \quad P_{z1} = C_1$$

$$\left. \begin{aligned} P_{r2} &= A_2 - (B_2 b^2 / r^2), & P_{\theta2} &= A_2 + (B_2 b^2 / r^2), & P_{z2} &= C_2 \\ P_{r3} &= A_3 \{1 - (c^2 / r^2)\}, & P_{\theta3} &= A_3 \{1 + (c^2 / r^2)\}, & P_{z3} &= C_3 \end{aligned} \right\}$$

で表わされる。 a, b, c はそれぞれ (I), (II), (III) の半径である。

$r=a$ で $P_{r1} = P_{r2}$, $r=b$ で $P_{r2} = P_{r3}$ という条件から

$$A_1 = A_2 - (B_2/a^2), \quad A_3(1-\beta) = A_2 - B_2$$

が、また軸に垂直な断面での P_z の平衡から

$$\alpha C_1 + (1-\alpha) C_2 + (\beta-1) C_3 = 0$$

が得られる。ここで $\alpha = a^2/b^2$, $\beta = c^2/b^2$ である。

これらの関係式を使い、 $r=b$ で $e_{z3} = e_{z2}$, $e_{\theta3} = e_{\theta2}$,

$r=a$ で $e_{z2} = e_{z1}$ という境界条件を書き下すと

$$\left. \begin{aligned} a_{11}A_3 + a_{12}C_3 + a_{13}A_2 &= E_2 \delta_{23} \mp \{\alpha/(1-\alpha)\} P_0 \\ a_{21}A_3 + a_{22}C_3 + a_{23}A_2 &= E_2 \delta_{23} \pm \{\sigma\alpha/(1-\alpha)\} P_0 \\ a_{31}A_3 + a_{32}C_3 + a_{33}A_2 &= 1.5 E_2 \delta_{12} + 0.5 E_2 \delta_{23} \\ &\quad \mp \{\sigma\alpha/(1-\alpha)\} P_0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma$, $(k_i - k_j)\tau = \delta_{ij}$ とし、複号は $e_z \geq k_1\tau$ と同順である。上式の係数は

Fig. 2. Stress coefficients A_3^* , A_3^{**} and J_A in equation (3) as functions of c/b and α ($=a^2/b^2$). Incompressibility of copper was assumed.

E_2 : Young's modulus of alloy.

Fig. 3. Stress coefficients C_3^* , C_3^{**} and J_C in equation (3) as functions of c/b and α . Incompressibility of copper was assumed.

Fig. 4. Stress coefficients A_2^* , A_2^{**} and $J_{A\S}$ in equation (3) as functions of c/b and α . Incompressibility of copper was assumed.

$$\begin{aligned} a_{11} &= -2\sigma R - r, \quad a_{12} = R + r, \quad a_{13} = 2\sigma - 1, \\ a_{21} &= R(1+\beta) + (\beta-1)(R\sigma - 1 - \sigma) + \sigma r, \quad a_{22} = -R\sigma - \sigma r, \\ a_{23} &= -2 + \sigma, \quad a_{31} = \{(1+\sigma)(\beta-1)/\alpha\} - \sigma(R+r), \\ a_{32} &= (R/2) + \sigma r, \quad a_{33} = 1 - 2\sigma + \{(1+\sigma)/\alpha\}, \\ R &= E_2/E_3, \quad r = (\beta-1)/(1-\alpha) \end{aligned}$$

である。

A_3 , C_3 , A_2 は

$$\left. \begin{aligned} A_3 &= A_3^* \delta_{23} + A_3^{**} \delta_{12} \pm J_{AP_0} \\ C_3 &= C_3^* \delta_{23} + C_3^{**} \delta_{12} \pm J_{CP_0} \\ A_2 &= A_2^* \delta_{23} + A_2^{**} \delta_{12} \pm J_{A\S P_0} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

の形に解かれる。他の係数 A , B , C はこれらからすでに導いた式によって計算される。 $\sigma=0.3$, $E_2=18000 \text{ kg/mm}^2$, $R=3$ として A_3^* , $\dots$, $J_{A\S}$ を計算すると図-2~4のようになった。

II.1.2 封入線の熱膨脹

(I), (II) のみから成る封入線について同様な計算をすることができ。膨脹率を計算して見

ると、軸方向には e_z に等しくて

$$e_z = k_2 \tau + \frac{3(1-2\sigma)}{M} (k_1 - k_2) \tau \pm \frac{P_0}{\{1-(1/\alpha)\} E_2} \left\{ \frac{(1-2\sigma)^2}{M} - 1 \right\} \quad (4.1)$$

である。半径方向の膨脹率は

$$(u)_{r=b/b} = k_2 \tau + \frac{3(2-\sigma)}{M} (k_1 - k_2) \tau \pm \frac{P_0}{E_2 \{1-(1/\alpha)\}} \left\{ \frac{(1-2\sigma)(2-\sigma)}{M} + \sigma \right\} \quad (4.2)$$

である。ここで $M=3(1-2\sigma)+(2/\alpha)(1+\sigma)$ である。複号は $e_z \geq k_1 \tau$ と同順になる。

II.2 銅の圧縮性を仮定した場合

II.2.1 封着応力 銅の圧縮の弾性率を κ とし、簡単のため $P_0=0$ とする。塑性降伏の条件式から $P_{r1}=P_{\theta1}=P_{z1} \equiv A_1$ となる。式 (1) のかわりに A_1 による圧縮量を含んだ

$$e_{r1} + e_{\theta1} + e_z = 3k_1 \tau + (A_1/\kappa)$$

が成立つとする。II.1 と同様な計算をすると、式 (2) から P_0 を含む項を除き、 a_{31} のかわりに $a_{31} + \{\theta(\beta-1)/2\alpha\}$, a_{33} のかわりに $a_{33} + \{\theta(1-\alpha)/2\alpha\}$ としたものが得られる。 $\theta=E_2/\kappa$ である。 θ を 0, 0.5, 1, 2 として A_3^* , $\dots$, A_2^{**} を計算すると図-5 のようである。

II.2.2 封入線の熱膨脹 封入線の熱膨脹は、式 (4) から P_0 を含む項を除き、 M のかわりに $M^*=M + \{\theta(1-\alpha)/\alpha\}$ としたもので表わされる。 $\theta=2$, $\alpha=0.2$ とすると M^*/M は 1.6 ぐらいである。 κ としては、たとえば 7300 kg/mm^2 としておく。

II.3 封入線の膨脹特性の検討

式 (4) には複号を持つ項があるので、たとえば温度を上昇してから冷却する場合、封入線の膨脹率は履歴曲線を示すはずである。 $P_0=10 \text{ kg/mm}^2$, $\alpha=0.1$ とすると、履歴曲線の上下の分枝間のへだたりは、 e_z で 10^{-4} ($=1 \mu/\text{cm}$), $u_{r=b/b}$ で 0.3×10^{-4} 位になり、これは比較的小

Fig. 5. Effects of compressibility of copper on stress coefficients. θ = (Young's modulus of alloy/modulus of volume compression of copper)

さい量だと言える。従がって α が小さい場合、銅の降伏強度の影響は無視できよう。

弾性合金と塑性金属との膨脹係数をそれぞれ k_I, k_{II} とし、後者の占める面積比を g とする。

ジュメット型封入線の膨脹率は、 $P_0=0$ とすれば

$$\left. \begin{aligned} \text{軸方向: } k_I \tau \\ \text{半径方向: } k_I \tau + 1.5 g (k_{II} - k_I) \tau \end{aligned} \right\}$$

である。

塑性金属を内側にした封入線では、銅を非圧縮性として式 (4) から

$$\left. \begin{aligned} \text{軸方向: } k_I \tau + \{3(1-\sigma)/M\} (k_{II} - k_I) \tau \\ \text{半径方向: } k_I \tau + \{3(2-\sigma)/M\} (k_{II} - k_I) \tau \end{aligned} \right\}$$

である。

両種の金属とも弾性変形をし、それらのヤング率が等しい場合には

$$\text{軸方向, 半径方向とも: } k_I \tau + g (k_{II} - k_I) \tau$$

になる。

Fig. 6. An example of calculated thermal expansion of various composite lead-in wires made from copper and alloy. ($\alpha=0.2$)

以上の3つの場合を、 $k_I=60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, $k_{II}=180 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, $g(=\alpha)=0.2$ として比べると 図-6 のようになる。 $\sigma < 0.5$ ならば、銅を内側にしたもののほうがジュメット型より高膨脹である。しかし銅の圧縮性を考慮すれば、両者の半径方向の膨脹率はほとんど等しくなる。

上記の計算結果は、 σ に代入する値によってかなり変ることを注意する必要がある。

II.4 封着特性の検討

通常の封着用合金とガラスとの組み合わせでは、常温

Fig. 7. Stress release coefficients K_1 and K_2 in equation (6).

付近で $\delta_{23} \div 0$ になることが多い。 $\delta_{23}=0$ ならば A_3, C_3 はそれぞれ $A_3^{**} \delta_{12}, C_3^{**} \delta_{12}$ である。コパル系合金では $k_I - k_{II} \div 120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、またコパル封着用ガラスの徐冷点が約 475°C だから $\tau = -450^\circ\text{C}$ とすることができる。 $\alpha=0.1, c/b=5$ として計算すると $C_3 \div 0.3 \text{ kg/mm}^2, A_3 \div 0.2 \text{ kg/mm}^2$ になる。

$P_{23} (=C_3)$ は封着応力の限界とされている 1 kg/mm^2 より十分小さいので問題はない。 $P_{r3}, P_{\theta 3}$ は封入線との界面で約 βA_3 の値をとる。前記の例ではこれが 5 kg/mm^2 位になるが、銅の圧縮性を考慮して $\theta \div 2$ とすると、さらにその $1/2$ 程度になる。もしも $P_{r3}, P_{\theta 3}$ を 1 kg/mm^2 以下にするのが望ましければ、 $k_3 - k_2 \div 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ とすればよい。

以上のようなことが理論的に予想されるのであるが、これは必ずしも実験とは一致しなかった。それについては III, IV で述べる。

II.5 ガラスの粘性流動による応力の緩和

Poritsky の方法⁽⁴⁵⁾に従がいガラスの粘性流動の効果を計算すると、ガラスの粘性係数を μ とし、時間 t に関する微分 d/dt を演算子 D で表わすと

(III: ガラス) では

$$De_{r3} = \frac{1}{E_3} D[\{P_{r3} - \sigma(P_{\theta 3} + P_{23})\} + k_3 \tau] + \frac{P_{r3} - P^*}{2\mu},$$

$$P^* = (P_{r3} + P_{\theta 3} + P_{23})/3$$

(II: 合金) では

$$De_{r2} = \frac{1}{E_2} D[\{P_{r2} - \sigma(P_{\theta 2} + P_{22})\} + k_2 \tau]$$

となる。上記の2つの式で、添字 r, θ, z を循環的に交換したものも成り立つ。

(I: 銅) では

$$De_{\theta 1} = D(Q/2)$$

である。境界 ($r=a$ および b) で De_z, De_θ が連続という条件にこれらの式を代入すると、次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} (a_{11}D + b_{11}E^*) A_3 + (a_{12}D + b_{12}E^*) C_3 + a_{13}DA_2 \\ = E_2 D \delta_{23} \\ (a_{21}D + b_{21}E^*) A_3 + (a_{22}D + b_{22}E^*) C_3 + a_{23}DA_2 \\ = E_2 D \delta_{23} \\ (a_{31}D + b_{31}E^*) A_3 + (a_{32}D + b_{32}E^*) C_3 + a_{33}DA_2 \\ = E_2 D (1.5 \delta_{12} + 0.5 \delta_{23}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 8 a.

Fig. 8 b.

Fig. 8 c.

Fig. 8 d.

Fig. 8. Coefficients R and S in equation (6) for various ratios of δ_{12} to δ_{23} .

ただし P_0 は無視し, $E^*=E_2/\mu$, $-b_{11}=b_{12}=1/3$,
 $-b_{22}=-b_{31}=b_{32}=1/6$, $b_{21}=\{\beta+(1/3)\}/2$ とした。

定温保持, すなわち $D\delta\equiv 0$ の場合に, 連立微分方程式の一般論⁶⁾を使うと A_3, C_3 は $\exp(-K_i t/\mu)$, $i=1, 2$ なる2項の一次結合として, また A_2 は同様な一次結合に常数が加えられたものとして表わしうることがわかる。 K は式 (5) の左辺の係数を元素とし, 演算子 D を未知数と見なした行列式が 0 に等しいと置いた方程式

$$\begin{vmatrix} a_{11}D+b_{11}E^* & a_{12}D+b_{12}E^* & a_{13}D \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & a_{33}D \end{vmatrix} = 0$$

の 0 でない 2 根に相当する。 K を図-7 に示す。

つぎに (5) 式から A_2 を含む項を消去して

$$\begin{cases} (U_1D+V_1E^*)A_3+(W_1D+Y_1E^*)C_3=h_1D\tau \\ (U_2D+V_2E^*)A_3+(W_2D+Y_2E^*)C_3=h_2D\tau \end{cases}$$

なる形の式が得られる。著者が以前に示したように³⁾

$$\frac{U_1+\lambda U_2}{W_1+\lambda W_2} = \frac{V_1+\lambda V_2}{Y_1+\lambda Y_2} = \nu$$

の根 λ_1, λ_2 とこれらに対応する ν_1, ν_2 を使うと

$$\{D+(K_i/\mu)\}(\nu_i A_3+C_3)=q_i D\tau, \quad i=1, 2$$

$$q_i=(h_1+\lambda_i h_2)/(W_1+\lambda_i W_2)$$

となる。 $\mu, d\tau/dt, k$ が t の既知関数ならば

$$\begin{cases} \nu_i A_3+C_3=e^{-\int \frac{K_i}{\mu} dt} \left\{ q_i \left(\frac{d\tau}{dt} \right) e^{\int \frac{K_i}{\mu} dt} dt + \text{const.} \right\}, \quad i=1, 2 \end{cases}$$

から, A_3, C_3 を t 関数として定めうる。

応力のない封着体の温度を τ だけ変えたと

$$A_{30}=(q_1-q_2)\tau/(\nu_1-\nu_2),$$

$$C_{20}=(\nu_2 q_1-\nu_1 q_2)\tau/(\nu_2-\nu_1)$$

で表わされる応力が発生する。それ以後, 定温度に保つ ($d\tau/dt=0$) と

$$\begin{cases} A_3/A_{30}=R \exp(-K_1 t/\mu) + (1-R) \exp(-K_2 t/\mu) \\ C_3/C_{30}=S \exp(-K_1 t/\mu) + (1-S) \exp(-K_2 t/\mu) \end{cases} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$R=q_1/(q_1-q_2), \quad S=q_1 \nu_2/(q_1 \nu_2 - q_2 \nu_1)$$

に従って応力が緩和される。

定速度で冷却する場合は, $d\tau/dt=\rho=\text{const}<0$ と置いて計算できる。その結果によれば, A_3 , すなわち P_{r3} と $P_{\theta 3}$, および C_3 , すなわち $P_{\theta 3}$ の見かけの固着温度 $T_e(A_3)$, $T_e(C_3)$ は

$$\begin{cases} T_e(A_3)=RT_{e1}+(1-R)T_{e2} \\ T_e(C_3)=ST_{e1}+(1-S)T_{e2} \end{cases}$$

でそれぞれ表わされる。ここで T_{ei} は

$$(\log_e \mu)_{T=T_{ei}}=0.58+\log_e(-K_i/\kappa^* \rho)$$

となるような温度である。ガラスの粘性係数は

$$\mu=\mu_0 e^{-\kappa^* \tau}, \quad \mu_0=\text{const}$$

の形で表わされたとした。 R, S は δ によるが, たとえば 図-8 のように計算された。 $T_e(A_3)$,

Fig. 9. Tracings of photomicrographs of cross sections of lead-in wires.

$T_e(C_3)$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} \log_e \mu &= 0.58 + R \log_e(-K_1/\kappa^* \rho) \\ &\quad + (1-R) \log_e(-K_2/\kappa^* \rho) \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} \log_e \mu &= 0.58 + S \log_e(-K_1/\kappa^* \rho) \\ &\quad + (1-S) \log_e(-K_2/\kappa^* \rho) \end{aligned}$$

であるような温度として容易に求められる。たとえば, $c/b=3$, $\kappa^*=0.1$, $\rho=-0.05^\circ\text{C}/\text{sec}$, $E_2=1.8 \times 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$, $\delta_{23}=\delta_{12}$ の条件で計算すると, $T_e(A_3)$ で $\mu \approx 10^{13.9}$

$T_e (C_3)$ で $\mu \approx 10^{13.3}$ になる。 $T_e (C_3)$ は徐冷点 ($\mu = 10^{13.4}$ になる温度) に近く、 $T_e (A_3)$ はそれより数度低いことがわかる。前報³⁾ の計算結果と比べると α があまり大きくない限り、銅を含まない封入線の場合の固着温度に近いことがわかる。

III. 実験結果

銅を内側にした封入線は、塑性材料である銅を使っている点でジュメット線に似ているが、一方では次のような特殊性がある。ジュメット線では銅が自由表面を持ち、ここで $P_r = 0$ になるので、銅外被内での応力は P_0 に比べそれほど大きくはならない。しかし銅が内側にあると自由表面を持たないから、銅内の応力は計算上 100 kg/mm^2 程度にもなりうる。著者の実験では、 300°C を超えると銅は 2 kg/mm^2 位の応力でも塑性流動を起す⁸⁾。それ故もし端面に自由表面が露出していると、銅心内の応力は著しく下り、理論的予想と全く違った挙動をする恐れがある。銅と鉄合金との界面の金属鍍層の存在を考えると、その可能性はなお大きい。従って、実験結果と理論的予想とを比べることは興味があり、必要でもある。

実験に使った封入線の素材とガラスの性質を表-1、2に掲げた⁷⁾。図-9は封入線の断面の顕微鏡写真を転写したもので、評価された α の値を付記した。

熱膨脹率測定の結果を図-10~11に示す。測定法は以前に報告した^{8), 9)}。封入線にガラスを巻いて円筒形封着体を作り、高い温度から約 5°C/min の速度で冷却した

Table 1. Properties of raw materials of lead-in wires.

	Cu	Kovar (KOV)	Fe-Ni alloy (TNF)
Thermal expansion coef. ($10^{-7}/^\circ \text{C}$)		45-51 (30~400 $^\circ \text{C}$)	
Tensile strength (kg/mm^2)	>26	>60	
Elongation (%)	>35	>30	
Composition (wt.%)	Cu~100	Ni~29 Co~17 Fe~54	

Table 2. Properties of sealing glasses.

	K-glass (Kovar sealing)	P-glass (Dumet sealing)	
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁷ /°C) (100°~300°C)	47	96	
Annealing point (°C)	484	437	
Softening point (°C)	680	630	
Composition wt. %	SiO ₂	65.5	56.8
	Al ₂ O ₃	7.5	1.4
	Na ₂ O	1.8	4.5
	K ₂ O	3.0	7.8
	Li ₂ O	1.0	—
	PbO	—	28.5
	BaO	3.0	—
	2B ₂ O ₃	18.0	—

Fig. 10. Thermal expansion in radial and axial directions of KOV and composite KOV-(Cu) wires.

時、あるいはさらに同じ速度で加熱した時の A_3 、 C_3 の温度による変化を、図-12~15に掲げた。これらの図は、封着用合金のみを封入したものについての結果を、比較のために含んでいる。なお封入線の種類は、外側の金属名に (Cu) の表示を付加して表わしてある。 l は封着体の長さ、 r は光弾性観察をした位置の、軸からの距離である。

Fig. 11. Thermal expansion in radial and axial directions of TNF and composite TNF-(Cu) wires.

IV. 理論と実験との比較

IV. 1 封入線の熱膨脹率

$\alpha = 0.1$, $\theta = 2$, $k_1 - k_2 = 120 \times 10^{-7}/^\circ \text{C}$ とすると、 $\tau = 450^\circ \text{C}$ の場合、銅心を持つものと持たないものと膨脹差は、軸方向で $1 \mu/\text{cm}$ 、半径方向で $5 \mu/\text{cm}$ くらいになる。たとえば図-10で、 450°C 付近での KOV と KOV

Fig. 12. Change of stress coefficients A_3 and C_3 of a Kovar-to-K-glass seal with temperature during cooling (●) and successive heating (○).
 l : Length of seal

Fig. 13. Change of stress coefficients A_3 and C_3 of a KOV-(Cu)-to-K-glass seal with temperature during cooling (●) and heating (○).

-(Cu) との膨脹率の差を見ると、上記の評価と著しく違っていないと言えよう。他の封入線についてもほぼ同じことが言える。ただし封入線の断面は必ずしも同心円形でないから、半径方向の膨脹率測定の見直しはよくないようである。従って、理論と実験とが一致することも確言できない。

IV. 2 封 着 応 力

銅を中心とした封入線の封着体での A_3 , C_3 (図-13, 15) は、単一合金線のそれ (図-12, 14) との差が理論的

Fig. 14. Change of stress coefficients A_3 and C_3 of a TNF-to-P-glass seal with temperature during cooling (●) and successive heating (○).

な評価に比べてかなり小さかった。これは、銅心を入れたことの影響が、封着応力にはほとんど、認められないことを示す。

この差異の原因について、確からしい結論は出せなかった。銅心があることによる固着温度の変化では説明しきれないので、高温における ν の低下、線の端部での銅の応力緩和などの

ため、銅の影響が理論的予想に比べて小さくなっていると思えるべきであろう。この型の封入線は、ジュメット線と違って銅心内の応力が高くなるので、弾性常数の与え方によって理論的予測さかなり違うものである。

封着応力に銅心の影響が表われないことは、封入線としては好都合である。すなわち、通常の封着用合金をそ

Fig. 15. Change of stress coefficients A_3 and C_3 of a TNF-(Cu)-to-P-glass seal with temperature during cooling (●) and successive heating (○).

のまま利用でき、 $\alpha=0.1$ とするだけで熱および電気の伝導度を2倍以上に高めうる。

さらに、ガラスは膨脹係数が著しく違う銅と直接には接していないので、封着面の、特に端に近い部分でのずり応力が、ジュメット線に比べて小さく、従って作られた封着体の安全性が高いのではないかと予想される。

なお、ジュメット線の熱膨脹についても、理論と実験との不一致が認められ、これが端効果によると推測されたことがある⁸⁾。

V. ま と め

銅のように塑性変形をする材料を中心に入れた封入線の膨脹係数、ガラスと封着した時の応力、封着体の見かけの固着温度等を計算し結果を図示した。しかし面積比で0.1の銅を使った封入線で実験をして見ると、封着応

力は理論的評価と違い、銅を使わない単一合金線のそれとほとんど違わなかった。この原因は、高温で銅がよく流動して端部効果を顕著に現わすことなどであろうと推測された。

文 献

- 1) 高木通泰, 東芝レビュー, **5** [4/5] 149 (1950).
- 2) 岸井 貫, 東芝レビュー, **14** [8] 851 (1959).
- 3) 岸井 貫, 東芝レビュー, **16** [8] 1022 (1961).
- 4) H. Poritsky, *Physics*, **5** [12] 406 (1934).
- 5) F.W. Martin, *J. Am. Cer. Soc.*, **33** [7] 224 (1950).
- 6) 平野次郎, “微分方程式”, 東海書房版, p. 245 (1954).
- 7) 東芝レビュー, 材料特集号, **17** [12] 1620 (1962).
- 8) 岸井 貫, 東芝レビュー, **12** [3] 265 (1957).
- 9) 岸井 貫, 窯協, **66** [1] 11 (1958).
- 10) 芝 亀吉, “物理常数表”, 岩波書店版, p. 57 (1947).
- 11) 無名, *Metal Progress*, **85** [3] 30 (1964).

(6/25/64 受付)

セメントシャフトキルンの焼成帯の化学工学的解析, とくに CO 未燃損失を考慮した場合

河 野 尚 志

(宇部興産(株)中央研究所)

Analytical Treatment on the Reaction Zone of Cement Shaft Kiln, Particular with Consideration of CO Loss Effect

By

Hisashi KONO

(Central Research Laboratory, Ube Industries Ltd.)

An analytical treatment from the view-point of chemical engineering was made on the reaction zone in the shaft kiln which has been operated almost empirically because of the existence of too many relating factors.

As an example, cement shaft kiln was discussed in this paper with particular attention to the effect of CO loss in the exit gas.

With the use of the available kinetic data on combustion and calcination, and the simplified mathematical model as shown in Eq. (1)~(20), the distribution profiles of temperature and chemical conversion degree of the substance concerned in the direction of kiln axis were calculated numerically using a digital computer.

The rather complex interrelationship of the operating parameters was clarified, taking the effect of CO loss in the exit gas into consideration, which is a very important factor for the heat consumption of the kiln.

Calculated data were compared with the experimental data obtained by pilot plant (300 $\phi \times 1500$ mm), and a corrected factor λ for the effective heat transfer coefficient was introduced and used in further calculations.

It was found through this study that the influence of operating parameters on the distribution profiles of temperature and chemical conversion degree can be well evaluated quantitatively.

[Received July 4, 1964]

I. 緒 言

移動床式焼成炉(シャフトキルン)は、窯業およびその他の工業の分野において、古くから広く用いられてき

た。しかしこの型式の窯炉における焼成機構の反応工学的検討は、ほとんどなされず、多くの場合、定性的な熱力学的考察にとどまってきた^{3~6)}。