ガラス対金属封止における接着機構

鮫島幸治・西山雅男

(新日本電気株式会社電子管事業部)

34. Bonding Mechanisms in Glass to Metal Seals

By

Yukiharu SAMESHIMA and Masao NISHIYAMA

(New Nippon Electric Co., Ltd., Electron Tube Division)

The bonding mechanism of glass to metal seals was investigated on practical sealing materials. On three sorts of glasses (soda-lime glass, boro-silicate glass, and lead glass) to which various metal oxides were added, thermal expansion and contact angle against metals, as well as adherence strength, were measured.

In soda-lime glass to iron metal seals, the introduction of iron oxide into the glass enhanced the corrosion of the metal surface, lowered the contact angle and strengthened the adherence. The change in the thermal expansion, slight as it was, suggested the loosening of network structure or the increase in "effective" chemical bonding. In these seals, physical or mechanical bonding, as well as chemical bonding, seemed to play an important role.

In boro-silicate glass to iron-nickel-cobalt alloy seals, metal oxides introduced into the glass increased the thermal expansion considerably, lowered the contact angle and strengthened the adherence. As compared with the soda-lime glass to iron metal seals, mechanical bonding was rather weak, whereas chemical bonding became stronger. In practical sealing, bonding through oxide interlayer also seemed to participate in the glass to metal adherence.

In glass to chromium seals, the introduction of metal oxides into the glass raised the contact angle, but had no effect on the adherent strength. Oxide interlayer formed by the reaction between molten glass and metal, seemed to play an important role.

In glass to copper seals, adherence by chemical bonding seemed to be effective, but in practical sealing adherence through oxide interlayer seemed also important. [Received Mar. 7, 1966]

1. 緒 言

ガラスと金属の接着機構は古くから研究されており、特に、琺瑯技術に関しては多くの研究結果が報告されている。一般に、金属の表面酸化と接着機構は密接な関係を持っており、酸化物は常に接着機構の主役であると言っても言い過ぎではなからう。この接着は、次に述べるようないくつかの基本的な機構に分類される。

機械的結合：ガラスと金属の境界面の凹凸によって、両者が互に機械的に固着される機構^{1), 2)}である。金属表面の凹凸は、表面酸化の不均一、粒界の選択酸化およびガラスによる電気化学的侵蝕などによって生成される。このようにして生じた凹凸は確かに結合を促進すると信じられており、金属表面のサンドブラスト処理や薬品によるエッチングが結合を促進する事実³⁾がこれを証明している。しかしながら、この機構によってすべての現象が矛盾なく説明できるわけではない。すなわち、金属の表面に凹凸があっても強固な結合が得られず、また逆に表面が平滑であってもかなり強固な結合が得られる場合

もある⁴⁾ことが知られている。

デンドライトによる結合⁵⁾：ガラス中に溶解されている金属酸化物が電気化学的に還元されて基板上に析出し、この析出結晶いわゆるデンドライトが、あたかも金属がガラス中に根をはやしたように生長して、両者を結合する機構である。本質的には機械的結合の一種と考えられる。この効果を期待して、ガラス中に還元されやすい金属酸化物、たとえば酸化コバルトなどを添加する場合も少なくない。

化学結合：融着に際して、基板の表面酸化物がガラス中に溶解し、これがガラスのネットワーク構造中で修飾酸化物として働いき、ネットワーク中の酸素架橋を切断し、その結果ネットワークの強度を低下させる。このようにして切断された結合手は、基板側に向きやすくなるから、ガラスと基板の化学的結合を促進する⁶⁾。

遷移層による結合：基板とガラスの間に介在する金属表面酸化物が、ガラスおよび金属の両方に結合し、間接的にガラスと基板が結合される機構⁷⁾である。したがっ

て、本質的には化学結合の一種である。

ファンデアワールス結合：2個以上の原子が化学結合が生じない程度に近づいた場合に生ずる結合である。結合力は静電的相互作用によって生じ、これは化学結合の場合より2桁程弱い³⁾。

以上のように、実際問題として、ガラスと金属の接着には多くの機構が関係している。ところで、珪瑯技術の場合には、種々の材料について接着機構を詳細に研究した報告は非常に多く、また実験結果の解析を容易にするために、非実用的な単純な組成のガラスを用いた基礎的研究結果の報告^{9)~13)}も少なくない。しかしながら、気密封止材料に関する限り、この種の研究結果の報告は非常に少ない。

本実験は、実用封止材料を使用し、金属酸化物をあらかじめ添加したガラスと酸化されていない金属を融着させて界面の未溶解酸化物(ガラスとの反応による酸化物は別として)の効果を除去し、接触角、接着強度および界面における反応などにおよぼす酸化物の効果を明らかにし、これらの結果から実際の封止の場合の接着機構の類推を試みたものである。

2. 試 料

2.1. 使用材料

本実験に使用した材料は、表-1 および 表-2 に示す通りのもので、すべて実用材料である。

2.2. 金属酸化物を溶解したガラスの調製

表-1 に示したガラスを 100 メッシュ以下に粉碎し、

Table 1. Properties of glasses used

	Soda-lime glass*	Boro-silicate glass**	Lead glass***
Thermal exp. coeff. (cm/cm/°C)	99×10^{-7} (30°~320°C)	47×10^{-7} (30°~380°C)	94.2×10^{-7} (30°~380°C)
Inflection Pt. (°C)	520	465	405
Yielding Pt. (°C)	575	540	435
Density (g/cm ³)	2.5	2.28	3.05
Composition (wt%)	SiO ₂ 71, Na ₂ O 17 CaO 7, Al ₂ O ₃ 1.5 rest: BaO, MgO, B ₂ O ₃	SiO ₂ 64.7, B ₂ O ₃ 18.6 Al ₂ O ₃ 7.6, BaO 3.0 K ₂ O 3.4 rest: Li ₂ O, MgO, CaO	SiO ₂ 56, PbO 30.2 K ₂ O 6.5, Na ₂ O 5 rest: Al ₂ O ₃ , BaO B ₂ O ₃

Nippon Electric Glass Co., Ltd., Code No, SK*, BH**, L-29***

Table 2. Properties of metals used

	Fe ⁽¹⁾	Fe/Ni/Cr ⁽²⁾	Fe/Ni ⁽³⁾	Fe/Ni/Cr ⁽²⁾	Fe/Cr ⁽⁴⁾	Cu ⁽⁵⁾
Thermal exp. (cm/cm/°C)	136×10^{-7}	47.5×10^{-7} (30°~380°C)	95×10^{-7} (30°~500°C)	98×10^{-7} (30°~400°C)	108×10^{-7} (30°~500°C)	178×10^{-7} (25°~300°C)
Inflection Pt. (°C)	—	435	—	—	—	—
Composition (wt%)	Mn: 0.053 P: 0.08 S: 0.01 C: 0.013	Ni: 29.0 Co: 17.2 C<0.06 Si<0.2 Mn<0.5 Fe: bal	Ni: 50.5 Mn<0.8 Si<0.4 Fe: bal	Ni: 42.5 Cr: 5.6 Co: 0.06 Si: 0.19 Mn: 0.16 C: 0.01 Fe: bal	Cr: 28 Ni<0.4 Mn<1.0 C<0.2 Fe: bal	Si<0.05 As<0.003 S<0.01 Mn<0.4 Fe<0.05 Cu: bal

(1) Commercial low carbon steel

(2) Sumitomo Special Metal Co., Ltd.

(3) Sumitomo Electric Ind. Co., Ltd.

(4) Nippon Metal Ind. Co., Ltd.

(5) Oxygen free high-conducting copper (OFHC)

これに試薬級の金属酸化物を所定の量だけ添加し、珪瑯乳鉢で充分混合した後、開放型の電気炉中で、1000°Cで30分間加熱熔融させた。容器にはグラファイト製の浅い皿を使用し、溶解後ガラスを砕いて、上面中央部からカレットを取り出して試料とした。ただし、後に述べる鉄・ニッケル・コバルト合金と珪酸ガラスの系の場合だけは、合金を空气中 950°C で加熱して表面に生成された酸化物を採取し、これを上と同様な手順でガラス中に溶解させた。

これらのガラスを光学顕微鏡および X 線回折で調べた結果では、いずれも酸化物の添加量が少なくとも 20 wt% までは均一なガラス質になっていることが確認された。またいずれも添加量 40 wt% では、顕微鏡的にも X 線的にも未溶解酸化物の存在が認められたので、本実験の条件では、酸化物の溶解しうる限度は 20~40 wt% の間に存在していることになる。

2.3. 金属基板の処理

クロムとガラスの接着には、銅または鉄・ニッケル・コバルト合金に厚いクロムメッキを施したものをを用いた。これはクロム板の入手が困難なことから、熱膨張差による歪の影響をできるだけ少なくするためにガラスの種類によって基板を変えたほうがよいと考えたためである。他の材料は所定の形状に加工した後トリクレンで洗浄し、充分焼きなまして使用した。クロムをメッキした材料およびクロムを含有する合金の焼きなましは、すべて真空中 (10⁻⁵ mmHg) で約 1000°C で 30 分間加熱して行なった。他の材料の焼きなましは、真空中でガラス

と融着させる場合には真空中で、窒素中でガラスと融着させる場合にはアンモニア分解ガス中で、いずれも 1000°C で 30 分間加熱して行なった。試料はすべて完全に冷却してから空气中に取り出し、全く酸化された形跡の見られない状態で実験に供した。

3. 実験結果

3.1. 金属酸化物溶解量と接触角の関係

ガラスと融着させる金属の酸化物を添加して調製したガラスと金属基板の接触角を測定し、酸化物の溶解量と接触角の関係を各系列の材料の組み合わせについて調べた。融着は、窒素中および真空中で行なった。金属

基板の大きさは 20×30 mm とした。窒素は、露点が -45°C になるまで乾燥したものを使用した。この場合、加熱は内径約 50 cm の石英管をエレマ発熱体で間接的に加熱する雰囲気電気炉によって行なった。加熱部の長さは約 700 mm で、この中央の均熱部に同系列の試料を同時に 4 個挿入した。試料の長さは 1 個あたり 30 mm であるから、試料挿入部の長さは約 120 mm であり、均熱性は熱電対で確認すると共に、試料の挿入順序を入れ換えて接触角の変化が挿入順序の影響を受けていないことを確認した。真空加熱の場合には、内径約 40 mm の石英管をニクロム線で間接加熱する方式の炉を用いた。加熱部の長さは約 500 mm で、試料の均熱性については窒素中加熱の場合と同様な方法で確認した。真空度は 10^{-5} mmHg に保持したが、ガラスの発泡のために、瞬間的に 10^{-4} mmHg のオーダーまで低下することもあった。図-1 は各系列の試料について得られた結果である。接触角は冷却後に投影器を用いて測定し、直交する 2 方向から測定した 4 点の平均値である。これらの結果を見ると、クロムと酸化クロムを熔解したガラスの系列以外では、一定の酸化物溶解量で接触角は極小値を示している。

3.2. 金属酸化物溶解量とガラスの熱膨脹率の関係

試料ガラスをバーナーで加熱し、ピンセットで直径 3~5 mm の棒状に成形し、両端を平滑に研磨して長さ $50 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ に仕上げた後、充分歪を除去したもの

を測定用の試料とした。熱膨脹曲線はオプティカルレバーによるディラトメーターで求めたもので、加熱速度は $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。各系列のガラスについて得られた結果は、図-2 に示すとおりである。

3.3. 金属酸化物溶解量と接着強度の関係

本実験の系列の試料では、接着強度を定量的に求めることは非常に困難である。すなわち、ガラス中に酸化物が熔解されていくと、熱膨脹率が変化するために、すべての試料について無歪の試験片を作ることは事実上できない。そこで、一般的によく使用される簡単な方法であるが、ガラスを金属基板上に融着させた後、金属板を曲げてガラスを砕き、その剥離の状態を観察した。この場合、接着が弱ければガラスは完全に金属基板からはがれ落ちてしまうが、接着が強ければガラスは変形によって砕けてもその破片は強固に基板に付着しており、理想的な場合には金属面は少しも露出しない。中間的な接着強度の場合には、これらの中間的な状態が見られる。これらの実験結果を表-3 に、試験片の外観の一例を図-3 に示す。これらによると、クロムと酸化クロムを熔解したガラスの系列以外では、金属酸化物がガラス中に熔解されると、接着強度はこれによって明らかに改善されることがわかる。

3.4. 顕微鏡観察結果

接着強度を調べた試料について、ガラスが除去された部分の金属表面を光学顕微鏡で観察した。その結果、ク

(a) Soda-lime glass to iron, chromium and copper metals.
(b) Boro-silicate glass to iron-nickel-cobalt alloy.
(c) Lead glass to chromium and copper metals.

Fig. 1. Effect of oxide additions on contact angle.

Fig. 2. Effect of oxide additions on the thermal expansion of glasses.

Table 3. Result of adherence test

Combination of materials		wt% of oxide in glasses			
base metal	glass	0%	10%	20%	40%
Fe	soda-lime	w	s	vs	w
Fe/Ni/Co	boro-silicate	w	s	s	w
Cr*	soda-lime	vs	vs	vs	vs
Cr**	boro-silicate	vs	vs	vs	vs
Cr*	lead	s	s	s	s
Cu	boro-silicate	s	vs	vs	vs
Cu	soda-lime	s	vs	vs	vs

vs : very strong. exposure of metal surface < 1/2

s : Strong. intermediate of vs and w

w : weak. Perfect exposure of metal surface

Cr* : Chromium plated copper

Cr** : Chromium plated iron-nickel-cobalt alloy

ロムと酸化クロムを溶解したガラスの系列以外では、基板金属と同じ金属の酸化物をガラス中に溶解させておくと、ガラスによる金属の侵蝕が促進されることが明らかになった。図-4~7はこの状態を示すものである。図-4は鉄とソーダライムガラス、図-5は鉄・ニッケル・コバルト合金と珪酸ガラスの系列の場合であるが、いずれも金属酸化物をガラス中に溶解させておくことにより、ガラスによる金属の侵蝕は明らかに促進されており、特に金属の結晶粒界が侵蝕されて組織が明瞭に現われている。図-6に示されているクロムと酸化クロムを溶解させたガラスの系列では、この効果は明瞭でない。図-7に示されている銅と酸化銅

を含有したガラスの系は、図-4および図-5の場合と傾向は同じであるが、ガラスに侵蝕された部分は、組織が明瞭に現われると同時に全体が光沢を増している。このため、ガラスと接触しなかった部分（写真の左側）とのコントラストが非常に大きくなっている。

これらの侵蝕状態をさらに詳細に調べるために、試料の断面を通常の金属学的手法によって観察した。図-8は、酸化銅を溶解したガラスと銅の融着部の断面の組織を示すものである。図-9(a)は、酸化銅を添加（CuOとして40wt%）したガラスを粉碎して、ディフラクト

(a) Iron-nickel-cobalt alloy to boro-silicate glass with oxides of alloy metals (essentially consisting of Fe_3O_4).

(b) Iron metal to soda-lime glass with Fe_2O_3 additions

(c) Chromium metal to lead glass with Cr_2O_3 additions (Arrows in the photographs show glass fragments remaining not peeled.)

Fig. 3. Aspect of adherence test specimens. Metal bases were coated by glasses to which various amounts of oxides of the same metals as the bases were added. Specimens were heated at 990°C for 30 min. in N_2 atmosphere, then bent until the glass coats were cracked.

(a)

(a)

(b)

(b)

(c)

(c)

(a) without additions. (b) with 10 wt% of Fe_2O_3 .
(c) with 20 wt% of Fe_2O_3 .

Note that corrosion was enhanced as the iron content was increased.

Fig. 4. Surfaces of iron metal in contact with soda-lime glass coats with various amounts of Fe_2O_3 additions. Specimens were glass-coated by heating at 990°C for 30 min. in N_2 atmosphere, then the glass separated mechanically. The left sides were not coated for the reference.

(a) without additions. (b) with 10 wt% of oxide addition.
(c) with 20 wt% of oxide addition.

(Exposure was adjusted to the right side (corroded area).)

Fig. 5. Surfaces of iron-nickel-cobalt alloy in contact with boro-silicate glass coats with various amounts of oxides of alloy metals (essentially consisting of Fe_2O_3). The experimental method is the same as in Fig. 4.

(a)

(b)

(a) without additions. (b) with 20 wt% of Cr_2O_3 .

Fig. 6. Surfaces of chromium metal (electroplated) in contact with boro-silicate glass coats with various amounts of Cr_2O_3 additions. The experimental method is the same as in Fig. 4.

(a)

(b)

(c)

(a) without additions (b) with 10 wt% of CuO
(c) with 20 wt% of CuO

Fig. 7. Surfaces of copper metal in contact with lead glass coats with various amounts of CuO added. The experimental methods the same as in Fig. 4.

メーターによって得た X 線回折図である。すなわち図-8 の融着前のガラスに相当するものである。図-9(b) は、このガラスを銅基板と融着させた後、基板からガラスを機械的にはがし取り、同様に粉碎して得た X 線回折図である。すなわち、これは図-8 のガラス部分に相当するものである。図-9(a) の指数を記入したピークは CuO (単斜晶)、図-9(b) のそれは Cu₂O (正方晶) に対応している。これらの結果から、未溶解の CuO は銅と接触すると酸化還元反応により Cu₂O に変化するものと推定される。写真における Cu₂O 結晶の発達の状態と、酸化銅の添加による銅表面の侵蝕の促進効果から考えて、融着部で

で示される反応が起きていることは確かであろう。

(a)

(b)

- (a) Copper metal was deeply corroded by the glass. The length "d" shows the corroded depth.
(b) A different area of the same specimen.

Fig. 8. Cross section of interfaces of copper metal and soda-lime glass with 40 wt% of CuO added. The specimen was heated at 990°C for 30 min. in N₂ gas.

(a)

(b)

- (a) Powdered glass prepared as 2-2. Indexed peaks are identified as CuO (monoclinic).
(b) Powdered glass separated from copper base shown in Fig. 8. Indexed peaks are identified as Cu₂O (cubic).

Fig. 9. X-ray powder diffraction diagrams of soda-lime glass with copper addition (40 wt% as CuO), showing that undissolved CuO was changed into Cu₂O by the reaction with copper metal base.

同様に、酸化クロムを添化したガラスとクロムの反応を X 線的に調べた結果を図-10 に示す。図-10(a) は酸化クロムを添加 (Cr₂O₃ として 40 wt%) した鉛ガラスを粉碎して得た X 線回折図である。指数を記入したピークは未溶解の Cr₂O₃ (六方晶) に対応している。図-10(b) は、このガラスとクロムを窒素中で融着させた後基板からガラスを機械的にはがし取り、同様に粉碎

(a) Powdered glass prepared as 2-2. Indexed peaks are identified as Cr_2O_3 (hexagonal).
(b) Powdered glass separated from chromium metal base shown in Fig. 6 (b).

Fig. 10. X-ray powder diffraction diagrams of lead glass with chromium addition (40 wt% as Cr_2O_3), showing that undissolved Cr_2O_3 remained unchanged in contact with chromium metal base.

Fig. 11. Dissolution of base metals into glasses. Specimens were heated at 900°C in vacuum ($\sim 10^{-5}$ mmHg). On glasses separated from metals, the amount of metals dissolved in glasses was determined by fluorescent X-ray analysis.

して得た X 線回折図である。指数を記入したピークは Cr_2O_3 (六方晶) に対応しており、ガラス中の未溶解酸化物は融着前後とも Cr_2O_3 の形を保持している。したがって、銅のように原子価の異なった 2 種の酸化物和金属銅の間の平衡によって金属基板を侵蝕する反応は考え難い。クロムは酸素との結合力が強いから、このような場合に Cr_2O_3 以外に低位の酸化物が生成される可能性はまずないと考えてよからう。

他の系列については、先に示した図 4~7 の状態から容易に推定できるから省略する。

3.5. 酸化されていない金属とガラスの反応

上記の実験で、金属基板を酸化させてガラスと融着させる代わりに、金属酸化物をガラス中に添加しこれと酸化されていない金属を融着させて、金属酸化物が接着におよぼす効果を調べた。ところで、実際の封止作業では

金属を酸化させて接着力の改善をはかっているが、酸化の効果を知るために、酸化されていない金属と金属酸化物を熔解していないガラスとの反応をもう少し調べてみる必要がある。そこで、真空熱処理を施した清浄な金属と金属酸化物を添加していないガラスを真空中で加熱融着させて、金属がガラス中にどの程度熔解されるか調べてみた。融着は 10^{-5} mmHg の真空中で、 900°C で所定の時間だけ加熱することによって行なった。金属は、 $25 \times 25 \times 2$ mm の浅い箱の形に成形し、この中にガラス粒をみたくて用いるようにした。所定の加熱を施した後、箱を抜けて機械的にガラスをはがして集めた。この操作で全ガラス量の約 99% が回収された。集めたガラスは瑪瑙乳鉢中で飛散しないように充分注意しながら粉碎した。これと別に、既知量の金属を熔解させた標準ガラス粉を用意し、これを円板状に成形して標準試料とし、これと同じ条件で成形した試料ガラスを通常の蛍光 X 線分析法で定量し、ガラス中に熔出した金属の濃度を求めた。試料ガラス中の金属濃度、金属とガラスの接触面積および試料ガラスの全重量が決定されれば、所定の加熱時間中の単位面積あたりの金属熔出量は容易に計算できる。図-11 は、このようにして求めた金属のガラス中への熔出状態を示すものである。この場合、金属の熔出速度はかなりおそく、金属の濃度と絶対量が小さいために、精密な定量的解析はできないが、つぎに述べるような興味ある事実が見られる。すなわち、基体金属が合金の場合には、最も酸化されやすい金属成分が選択的に熔出され、他の金属の熔出はかなり強く抑えられているということである。ここで各金属の酸化物の生成エネルギー ($-4H$, kcal/mol, 25°C , 1 atm)¹⁴⁾ を比較してみると、 Cr_2O_3 は 288.9, FeO は 64.6, NiO は 58.4, CoO は 57.5, Cu_2O は 33, CuO は 33 である。このような傾向からみて、金属はガラス中の酸素と結合して酸化され、酸化されたものがガラス中に熔出すると解釈してよさそうに思われる。

4. 考察・結論

実際の気密封止作業は、適度に酸化された金属とガラスを融着することによって行なわれるのが普通である。したがって金属表面酸化物は当然ガラス中に熔解され、金属に接したガラス部分には界面から離れるにしたがって漸減するような金属酸化物の濃度勾配ができる。この酸化物濃度は接着機構においてきわめて重要な意味を持っている¹⁵⁾。本実験は、界面に未熔解の状態（ガラスによって酸化されたものは別として）で介在する酸化物の効果を分離し、ガラス中に熔け込んだ酸化物がガラスと金属の結合にどのように寄与するかということを明らかにするために、あらかじめ酸化物を添加したガラスと酸化されていない金属を融着させたものである。

また実際の封止作業は、窒素中で行なわれる場合と空气中でガスバーナーによって行なわれる場合がある。たとえば、半導体外囲器などに用いられる“ハーメチックシール”は前の場合が多く^{16), 17)}、真空管は後の場合が大部分である。したがって、特に接触角に関して、後者の場合は本実験とかなり条件が異なるものと考えられる。接触角と雰囲気の関係についてはいくつかの報告^{8), 18), 19)}があるが、一般に酸化性の雰囲気のほうが接触角は小さくなると考えられている。また接触角は、熔融ガラスの表面張力と金属とガラスの界面エネルギー（これは両者の結合力が強ければ小さな値になる）が小さいほど低下する¹⁵⁾。したがって、単に接触角が小さいというだけで、両者の結合力が強いという証明にはならない。

以上のような問題から、単一の現象から厳密な論議はできないが、本実験で明らかにされた各現象を総合的に解釈し、さらに他の文献と対比することによって、実際の気密封止における接着機構をかなり明瞭に推定することができる。つぎに個々の材料の場合について、ガラスと金属の接着機構を考えてみる。

4.1. 鉄とソーダライムガラス

この系は実用的には半導体外囲器として使用されており、ほとんど例外なしにコンプレッションシール²⁰⁾の形で用いられている。

本実験の結果をみると、実際の封止作業のように金属を酸化させる代わりに、あらかじめ酸化鉄をガラス中に熔解させて金属（酸化されていない）と融着させれば、接着強度は著しく改善される。この場合、鉄を酸化させてガラスと融着させた場合¹⁷⁾と同様に、鉄の表面は侵蝕されて凹凸ができる。おそらく

のような酸化還元反応によって、基板表面の鉄がガラス中に熔出されることによるものであろう。要するに、この系では機械的結合はかなり重要な効果を持っているものと思われる。

つぎに、酸化鉄を熔解したガラスの性質を考えてみよう。酸化鉄の熔解度を顕微鏡および X 線的に調べた結果、添加量 20% までは未熔解酸化鉄の相の存在は認められなかったもので、ここでは、この範囲に限って論ずる。熱膨脹曲線からみると、ガラスが酸化鉄を熔解することによって、その熱膨脹率はわずかに上昇し、屈伏点はわずかに低下している。これらの結果から、つぎのような接着機構の可能性が考えられる。すなわち、ガラス中に熔解された酸化鉄は、ネットワーク形成酸化物とネットワーク修飾酸化物の二つの状態で平衡を保っている²¹⁾と考えられる。後者がシリカ四面体からなるネットワークの酸素架橋を切断すれば、ネットワークの結合力は減少し、その結果熱膨脹率は増加し、屈伏点は低下す

ると考えられる。また切断された結合手が基板表面の鉄と結合すると考えれば、ガラスに酸化鉄を溶解させることにより接触角が減少する現象も説明できる。これらの機構を模型的に図示すれば、図-12 のとおりである。

B. W. King²⁾によれば、ガラス自身の抗張力は、 5.625 kg/mm^2 (原著では 8000 lb/in^2) 程度であり、こ

れと金属を機械的にかみ合わせた場合の引張り強度は 3.516 kg/mm^2 (原著では 5000 lb/in^2) 以上にはならない。このように考えると、界面がはげるより先にガラスが碎けるものは、機械的結合だけによるものではないことになる。この場合には、おそらく結合力の強い化学結合が重畳されていると解釈すべきであろう。

非酸化状態で融着させ、ガラスと鉄の界面の部分できれいにはがれるものは、ファンデアワールズ結合によってという解釈もできる。しかし、真空中における鉄のガラス中への熔出状況から、鉄はガラス中の酸素によって酸化され、酸化されたものが熔出されると考えれば、この場合でも化学結合がある程度関係するものと思われる。

4.2. 鉄・ニッケル・コバルト合金と硼珪酸ガラス

この合金は硼珪酸ガラスと熱膨脹率がよく一致し、実用的にはほとんどこのガラスと組み合わせて用いられる。

この系の实用封止体の場合の機械的結合状態について、鉄とソーダライムガラスの場合と比較した顕微鏡観察結果はすでに報告²²⁾したとおりである。この結果によると、实用封止体では、この合金の場合の機械的結合効果は鉄の場合よりはるかに弱いと考えられる結論が得られたが、本実験でも合金の表面の侵蝕状態から同じ傾向が認められる (Fig. 5)。

つぎに、酸化物を溶解したガラスの熱膨脹特性の変化について考えてみると、溶解量の増加に従って熱膨脹率

(a) initial state. (b) loosening of the network structure by dissolution of the oxide. (c) completion of bonding.
Fig. 12. Mechanism of chemical bonding.

は顕著に増加している。前報²³⁾の結果により、この系では、30% 位まで酸化物はガラス中に溶解しうる (長時間加熱すると失透する) から、この範囲に限って考えると、同系列のガラスに関して、熱膨脹率の増加はネットワークの結合力の低下を意味していると解釈される。

ところで、ネットワークの結合力が低下すれば、それに応じて屈伏点も低下するはずであるが、この場合の屈伏点の低下は熱膨脹率の増加の割にはあまり顕著ではない。この点に関しては、はっきりした根拠があるわけではないが、つぎのようなことも考えられる。すなわち、一般に硼珪酸ガラスは分相しやすい傾向を有し、分相したガラスでは異常膨脹の温度域が広いことが特長とされている²⁴⁾。これは、分相によって生成された“軟い相”が屈曲点に、“硬い相”が屈伏点に反映する結果であると考えられている²⁴⁾。ここで、この系の場合 (図-2(b)) を見ると、酸化物添加量 20% では、屈伏点の低下よりも屈曲点の低下のほうが大きく、異常膨脹の温度域が広がっているように感じられる。化学結合には“軟い相”の寄与が大きいはずであるから、屈伏点の低下が顕著でなくても、上記のような化学結合の効果は実際には著しいという可能性も充分考えられる。

いずれにせよ、この系では酸化物がネットワーク自身の結合力を弱める効果を持っていることは確かであろう。またこの合金の酸化物は大部分鉄であり、これはガラス中でネットワーク形成酸化物およびネットワーク修飾酸化物になっている²¹⁾と考えられる。化学結合を考える場合には、後者のほうが図-12 に示したような機構から考えてより有効であろうと思われる。しかしながら、ネットワーク形成酸化物になったとしても、その結合力が弱ければ、その部分が切れて金属基板側に向く可能性がふえることになるから、必ずしもガラス中における酸化物の結合形態にこだわる必要はないかも知れない。接触角は酸化物の溶解によって顕著に減少している。要するに、これらの現象は化学結合の機構によくあてはまるように思われる。

つぎに、これらの現象と、合金を酸化させてガラスと融着させる実用的封止作業との関係を考えてみる。実際の封止作業では、表面酸化物生成量には許容されうる上限と下限があり²⁵⁾、酸化物は融着に際してガラス中に溶かし込みすぎでもあるいは不足しても不都合である。この状態は封止部の色調で管理されており、薄ねずみ色がよいとされている。合金の酸化物は黒色であるが、これがガラス中に溶解されるに従って色が薄くなり、薄ねずみ色を経過して最終的には金属光沢になる。これらは、酸化物がガラス中に溶解されることによって、合金と結合しうる有効な結合手を増加させ、この密度を最適条件に保持しなければならないということの意味しているものと思われる。

しかし一方、この合金では、表面酸化物の密着が悪ければ最終的にでき上がった封止体のガラスと合金の接着は弱いという事実¹⁶⁾が知られている。この点に関しては、合金の表面酸化物（未溶解の）を介して合金とガラスが接着されると考えれば理解しやすい。結局この現象と、さきに述べた化学結合の機構で多く現象をよく説明できる点と、表面酸化物が合金の結晶粒界の部分で内部に食い込んだような形で生成される点²⁰⁾などを考え合わせると、実用封止体の場合には、合金の粒界部分における未溶解酸化物を介した結合と他の部分における化学結合が共存しているように思われる。

4.3. クロムとガラス

クロムとガラスが非常に接着しやすいことは事実である。実用的に使用される場合には、クロムを含有する合金中のクロムを湿潤水素中で選択酸化させて Cr_2O_3 の被膜を作るか、あるいは適当な金属にクロムメッキを施し、同様に酸化させてから封止する。

酸化クロムの挙動は他の系の場合とかなり異なっており、ガラス中の酸化クロム溶解量が増加すると接触角は大きくなるが、接着強度はこれと無関係にほとんど影響を受けていない。熱膨脹率は、酸化クロムの溶解によって、ソーダライム系ガラスと鉛ガラスの場合には減少しており、硼珪酸ガラスの場合には増加している。したがって、接触角、接着強度および熱膨脹率などから、さきに述べたような化学結合の機構は考え難い。おそらくこの場合には、クロムが酸素と非常に結合しやすく、真空中でも容易にガラス中の酸素と結合してガラス中に熔出され、またガラス中の酸化クロム含有量と無関係に接着強度が強い点などを考え合わせると、他の金属の場合のようにネットワークの結合力を酸化物の溶解によって低下させなくても、基板表面のクロムとネットワークの間に化学結合が生ずるものと思われる。

つぎに、実用封止体の場合について考えてみよう。クロムを含有する合金またはクロムをメッキした金属は、一般に湿潤水素中で加熱して Cr_2O_3 を生成させてからガラスと融着させる。封止部の色調は、一般に緑色²⁷⁾（原著ではオリーブグリーンと表現してある）がよいとされているが、金属を酸化させないように注意して封止すると金属光沢に近い色調のものも得られる。おそらく、封止部の色調が緑色を呈するものは、未溶解酸化物を介した接着であり、気密封止としてはこのような機構によるほうが信頼性が高いものと思われる。しかしながら、しいて表面酸化物を生成させなくても、クロムは酸素と結合しやすいために、ガラス中の酸素によって酸化された薄い酸化物の層が常に生成されているとも考えられる。したがって、金属をあらかじめ酸化させなくても、金属-酸化物-ガラスの結合が生じ、酸化の程度や融着時間は単に酸化物層の厚さを変えているだけかも知

れない。おそらく、酸化物層が最も薄くなるような条件でも、図-12 に示したような単純な機構は存在しないものと思われる。

この系では、金属表面に凹凸を強いて生成させなくてもかなり強固な接着が得られる点から、機械的結合力をそれほど重視する必要はないように思われる。

4.4. 銅とガラス

実用的にはデュメット線の形で用いられる場合が多い。これは鉄・ニッケル合金に銅をかぶせ、表面に亜酸化銅を生成させ、その表面を硼砂で保護したものである。硼砂は銅の過酸化を防止するために用いられている。

本実験の結果をみると、ガラス中に酸化銅を溶解させると、接触角の最小点が現われ、接着強度も増加している。しかしながら、酸化物の溶解によるガラスの熱膨脹率と屈伏点の変化からガラスのネットワークの強度が低下していると推定するには無理がある。すなわち、硼珪酸ガラスの場合には、熱膨脹率は増加しているが屈伏点もかなり大きく上昇している。ソーダライムガラスの場合には、屈伏点は少し低下しているが熱膨脹率もかなり大きく低下している。酸化物を 20% 溶解した鉛ガラスは屈伏点が低下し、熱膨脹率が増加しているが、あまり顕著な変化ではない。これらの現象を総合して考えると、図-12 に示したような化学結合の機構は考え難いが、酸化物の溶解が接着強度を増加させているのは確かな事実である。おそらく

で示される酸化還元反応によって銅の表面に一価の銅イオン層もしくは亜酸化銅の単分子層が作られるというような機構で接着が促進されるのではないかと想像される。また表面に亜酸化銅が析出し、これがガラスと銅を機械的に結合させるということも考えられるが、亜酸化銅と銅の接着を考えると、本質的にいま述べた機構と同じことになる。また界面の凹凸による機械的結合力も関係しているものと想像されるが、図-7 から推定してあまり効果的とは思われない。

ここで、実際に用いられている実用封止体の場合について考えてみよう。封止部の色調は一般にルビー色がよい²⁸⁾とされており、この色は焼き込み（表面酸化物とガラスをなじませるための加熱工程）を強くすると次第に薄くなり金属銅の光沢が現われてくる。酸化物の厚さが薄すぎるとガラスへの溶解が少なく、焼き込みによって金属とガラスが直接接するようになると気密性は良好だが機械的強さは著しく低下する²⁹⁾。未溶解の酸化物層が厚ければ、この層からスローリークする²⁹⁾。図-13 は、実用封止体の断面を電子顕微鏡で観察した結果の一例で、酸化物層（未溶解の）が厚すぎると、焼き込みが強すぎて金属銅光沢に近い色調を呈した場合の組織を

示すものである。後の場合でも、この例では若干の未溶解酸化物が残留しているようである。

このようなことから、実用的には酸化物層を介した接着が好ましく、このために酸化の条件が非常に重要であると解釈される。また本実験の結果から、酸化物を介在させなくても、おそらく化学結合、銅表面の電気化学的侵蝕による機械的結合あるいは亜酸化銅の析出(銅表面に)による結合などによると考えられるが、酸化物

を充分ガラス中に溶かし込んで強固な接着を得ることも可能であると推定される。

つぎに、上に述べたような気密封止体の場合といわれる珪瑯の場合の接着機構の差異について考えてみよう。

実際の珪瑯作業は空気中で行なわれる場合が多い。したがって鉄板は常にある程度酸化され、この酸化物がガラス中に溶け込んだ後の鉄の表面は多かれ少なかれ粗くなるはずである。また、鉄板の表面にニッケルフラッシュが施こされた場合およびフリット中に酸化コバルトが添加されている場合には、界面に極微電池が形成され、これは結果的に鉄板の表面に凹凸を作ると考えられる。また、前処理としてしばしば酸洗いが行なわれるが、これも機械的結合に寄与するはずである。

フリット中にはよく酸化コバルトが添加されるが、酸化コバルトは0.5%位からかなりの効果を示し⁵⁾、適当な熱処理で界面に針状結晶を析出し、さらに添加量が増加するとデンドライトを析出する^{5), 15)}。これらの析出物は六方最密充填型の金属コバルトである⁵⁾。鉄板表面にニッケルフラッシュを施した場合にも、同様な反応の可能性が期待できるように思われる。いずれにせよこの種

(a)

(b)

(a) Heavy oxide seal of dark ruby color.
(b) Light oxide seal of bright metallic color.

Fig. 13 Electron micrographs of interfaces of lead glass to copper metal seals.

の反応もまた機械的結合力を強めるものと思われる。

フリット中の酸化コバルトは、自分自身が還元されて鉄板の表面に析出すると同時に、鉄板の表面を酸化させてガラス相中の鉄イオンの濃度を高める¹⁵⁾。一方、鉄板の表面に析出したコバルトは、表面に鉄コバルト合金を作る^{5), 15)}。このため、鉄板表面の鉄の濃度を減少させ、ガラス相中の鉄の濃度を増加させるから、界面の熱力学的平衡状態は保持され易くなる。J.A. Pask ら¹⁵⁾はこの状態を重視しており、鉄に接するガラス相中の FeO が平衡状態にあるとき強固な化学結合が生ずると考えている。このような、鉄とガラスの直接的な化学結合に関する概念は、彼らの一連の報告⁶⁾⁻¹³⁾に詳細に述べられている。

以上のような点から、いわゆる珪瑯の場合の接着機構は、酸化の不均一、電気化学的侵蝕作用およびコバルトの析出などに起因する機械的結合と、鉄とガラスの化学結合によっているものと解される。

これとときに述べた気密封止の場合を比較し、これらの差異を要約するとつぎのようになる。

鉄封止の場合と珪瑯の場合の接着機構は本質的には同じであろう。ただし、コバルト着色ガラスを用いる場合を除けば、前者にはコバルトの析出や合金の生成による効果は期待できない。

鉄・ニッケル・コバルト合金の場合も、ほとんど珪瑯の場合と同じであるように思われる。ただし、著者が封止体の界面を観察した結果では、珪瑯の場合について J.H. Healy⁵⁾ らが示したような組織はみられなかった。合金中には約 17% のコバルトが含まれているから、金属コバルトの析出は珪瑯の場合より困難(コバルトが溶出する方向に平衡が移動する)と思われる。しかしながらこの封止では、着色剤としてガラス中にコバルトを添加することもあり、また合金の表面酸化物中には少量のコバルトが含有されているから^{23), 30)}、コバルトの挙動を無視するわけにはいかないだろう。

銅、クロムおよびクロムを含有する合金とガラスの封止の場合の接着機構は、珪瑯の場合のそれとかなり異なっている。これらの封止体の標準的なものは、いずれも酸化膜を介して結合していると思われるが、珪瑯の場合にはこのような機構が主流であるとは考え難い。すなわち、焼きが不足し界面に比較的厚い酸化物が介在すると接着は弱い、これを高温で焼いて介在する酸化物の厚さを減少させるだけで珪瑯の接着強度が急に改善されるという事実³⁾を、このような機構から説明するには無理があるように思われる。

5. 総 括

ガラス対金属封止における接着機構、特に金属表面酸化物の効果を明らかにするために、上記のような模型的

実験を行なった。すなわち、実際の封止法とは逆に、金属を酸化させるかわりに酸化物をあらかじめガラス中に溶解させ、これを試料として用いた。

このような手法により、ガラス中に溶出した酸化物が接着に及ぼす効果を明らかにした。また、この結果と実際の封止技術の諸問題を対比して、個々の材料の場合の接着機構について論じた。

結論として、多くの機構が接着に関係しており、個々の材料によって各機構の寄与の度合は異なっているのがわかった。さらに琺瑯技術の立場から提唱されている代表的接着機構と気密封止の場合の接着機構の関連性をある程度明確にすることができた。

参 考 文 献

- 1) R.B. Adam and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [9] 428-29 (1961).
- 2) B.W. King, H.P. Tripp and W.H. Duckworth, *ibid.* **42** [11] 504-25 (1959).
- 3) 池田 豊, 窯協, **72** [2] 29-37 (1964).
- 4) J.H. Partridge, Glass to Metal Seals, Soc. Glass Tech., England p. 213 (1949).
- 5) J.H. Healy and A.I. Andrews, *J. Am. Ceram. Soc.* **34** [8] 207-14 (1951).
- 6) F.D. Gaidos and J.A. Pask, Advances in Glass Technology (VI International Congress on Glass) p. 548 (1962).
- 7) K. Kautz, *J. Am. Ceram. Soc.* **20** [4] 115-20 (1937).
- 8) V.F. Zackay, D.W. Mitchell, S.P. Mitoff and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** [3] 84-89 (1953).
- 9) R.M. Fulrath, S.P. Mitoff and J.A. Pask, *ibid.* **40** [8] 269-74 (1957).
- 10) M.L. Volpe, R.M. Fulrath and J.A. Pask, *ibid.* **42** [2] 102-6 (1957).
- 11) R.W. Cline, R.M. Fulrath and J.A. Pask, *ibid.* **44** [9] 423-28 (1961).
- 12) L.G. Hagan and S.F. Ravitz, *ibid.* **44** [9] 428-29 (1961).
- 13) J.A. Pask and R.M. Fulrath, *ibid.* **45** [12] 592-96 (1962).
- 15) 日本化学会編, 化学便覧, 丸善, 724-37 頁 (1958).
- 15) M.P. Borom and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [1] 1-6 (1966).
- 16) 池田 豊, 鮫島幸治, 材料試験, **10** [97] 58-66 (1961).
- 17) 池田 豊, 鮫島幸治, 大井川嘉造, 材料試験, **11** [107] 53-61 (1962).
- 18) W. Weiss, *Glastech. Ber.* **29** [10] 386-92 (1956).
- 19) H.J. Oel, *Ber. Deut. Ker. Gesell.* **38** [6] 258-67 (1961).
- 20) 鮫島幸治, 西山雅男, 窯協, **73** [7] 116-21 (1965).
- 21) 成瀬 省, ガラス工学, 共立出版, 207 頁 (1958).
- 22) Y. Ikeda and Y. Sameshima, Proceedings of the Sixth Japan Congress on Testing Materials, 124-7 (1963).
- 23) Y. Ikeda and Y. Sameshima, *ibid.* 127-32 (1964).
- 24) 成瀬 省, ガラス工学, 共立出版, 362 頁 (1958).
- 25) W.H. Kohl, Materials and Techniques for Electron Tubes, Reinhold Pub. Corp., p. 455 (1960).
- 26) 小野貞正, 応用物理, **25** [12] 28-36 (1956).
- 27) W.H. Kohl, Materials Technology for Electron Tubes, Reinhold Pub. Corp., p. 75 (1951).
- 28) 深川修吉, 真空管材料, オーム社, 255 頁 (1956).
- 29) 関戸又勝, 青山比呂志, 羽場千秋, 安瀬博章, 八巻裕二, 東芝レビュー, **21** [1] 59-64 (1966).
- 30) R.P. Abendroth, *Materials Research & Standards*, **5** [9] 459-66 (1965). (3/7/1966 受付)

マグネシアの焼結に対する結晶形態 および酸化鉄、シリカ添加の影響

浜野 健也・吉野 一道・富樫 広光

(東京工業大学 工業材料研究所)

35. Effects of Crystal Habits of Magnesium Hydroxide, and Additions of Iron Oxide and Silica on the Sintering of Magnesia.

By

Kenya HAMANO, Kazumichi YOSHINO and Hiromitsu TOGASHI

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

As a part of the studies on the sintering behavior of the magnesia prepared by decomposition of magnesium hydroxide, effects of the crystal habits of the hydroxide, and of the additions of iron oxide and silica on the sintering process of magnesia were examined by means of measurements of dilatation and isothermal shrinkage of the specimens.

The crystal habits of the hydroxide, i.e. fibrous and massive, have no effect on the sintering process of magnesia. The addition of iron oxide promotes the sintering of magnesia, while the addition of silica rather retards the sintering, except the case when